

УДК 625.861

АКТИВАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ТВЕРДЕНИЯ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКОВ И БЛОКИРОВАНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

*А.О. КАЛЫСКА; д-р техн. наук, проф. А.В. БУСЕЛ
(Белорусский национальный технический университет, Минск)*

Исследуется сульфатная активация электросталеплавильных шлаков Белорусского металлургического завода при использовании сульфата алюминия – отхода химического производства, а также их химический и минералогический состав. Полученные результаты свидетельствуют о возможности активации процессов твердения в строительных смесях на основе данного вида шлаков в качестве основного вяжущего с образованием гидросульфатоалюминатов кальция, что дает возможность получать самоотверждающиеся смеси для укрепленных оснований дорожных одежд марок М20-М40. Проведены исследования миграции ионов тяжелых металлов из электросталеплавильных шлаков и самоотверждающихся смесей на их основе в жидкие среды, результаты которых позволяют говорить о блокировке опасных компонентов в затвердевших смесях.

Введение. Известно, что электросталеплавильные шлаки в составе бетонов по ряду причин используются менее активно чем, например, доменные. Основные причины этому следующие: низкая гидравлическая активность, склонность к распаду и существенные колебания химического состава [1].

В настоящее время электросталеплавильные шлаки Белорусского металлургического завода (БМЗ) используются в строительстве в качестве инертных материалов (основания дорожных одежд, наполнитель для асфальтобетона, дренаж и др.) [2]. На БМЗ установлено дробильно-сортировочное оборудование, с помощью которого шлак из отвала перерабатывается в фракционированные смеси, шлаковые щебень и песок. Следует отметить, что мелкая его фракция (0...5 мм) является маловостребованной. Между тем, по нашим данным, она обладает потенциальными вяжущими свойствами.

Исследование сульфатной активации электросталеплавильных шлаков. В НИИЛ бетонов и строительных материалов Белорусского национального технического университета проведены исследования мелкой фракции шлака БМЗ, который хранился в отвале более 2 лет. Свежеобразованный шлак в экспериментах не использовался, так как имеет неустойчивую структуру, для стабилизации которой необходимо выдерживание в отвале не менее года. Массовую долю элементов, входящих в состав шлака БМЗ (табл. 1), определяли рентгеноспектральным методом, используя электронный микроскоп марки «Jeol». Рентгенограмма представлена на рисунке 1.

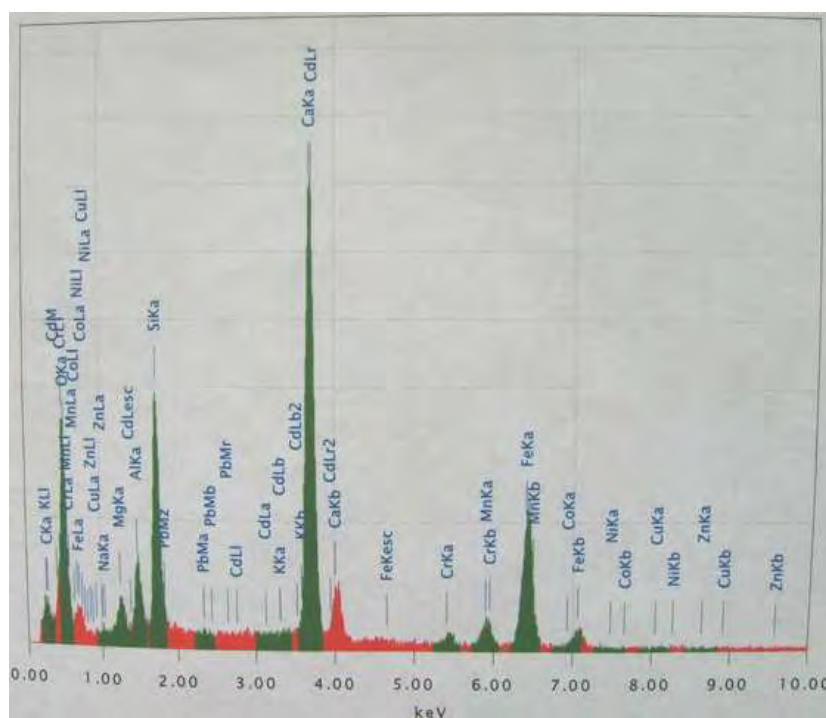


Рис. 1. Рентгенограмма шлака

Анализируя результаты рентгеноспектрального анализа можно сделать вывод, что в шлаке БМЗ содержатся преимущественно следующие элементы (масс. %): кислород – 41,37; кальций – 19,29; железо – 14,58; углерод – 8,01; кремний – 7,41; марганец – 3,19; алюминий – 2,59; магний – 1,42; кадмий – 0,56. Присутствуют в небольших количествах (менее 1 %) также тяжелые металлы: кадмий, цинк, свинец, медь. Полученные нами данные подтверждаются сведениями о составе оксидов в шлаке, полученными в заводской лаборатории БМЗ (табл. 2).

Таблица 1

Элементный состав шлака БМЗ

Элемент	Масс, %	Элемент	Масс, %	Элемент	Масс, %
Углерод (С)	8,01	Калий (К)	–	Никель (Ni)	–
Кислород (О)	41,37	Кальций (Ca)	19,29	Медь (Cu)	0,06
Натрий (Na)	0,16	Хром (Cr)	0,82	Цинк (Zn)	0,33
Магний (Mg)	1,42	Марганец (Mn)	3,19	Кадмий (Cd)	0,56
Алюминий (Al)	2,59	Железо (Fe)	14,58	Свинец (Pb)	0,20
Кремний (Si)	7,41	Кобальт (Co)	–		

Таблица 2

Средний химический состав пробы шлака БМЗ

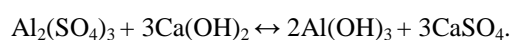
№ пробы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>Состав оксидов в шлаке</i>										
SiO ₂	19,3	18,2	18,9	19,0	21,2	18,4	20,9	20,0	18,6	18,5
CaO	47,9	48,5	48,2	48,0	46,5	50,5	45,7	47,6	47,3	44,2
MgO	3,6	3,6	3,4	3,6	4,4	4,4	3,5	4,0	3,6	3,4
Al ₂ O ₃	5,4	5,5	5,1	4,5	5,8	7,5	6,2	5,9	5,6	5,3
FeO	18,1	18,2	18,3	18,2	16,4	14,6	17,7	17,1	18,5	22,3
MnO	4,6	4,4	4,7	4,5	4,0	3,5	4,6	4,3	4,6	4,2
P ₂ O ₅	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,5	0,7	0,6	0,7	0,7
S	0,17	0,19	0,15	0,18	0,19	0,38	0,18	0,18	0,15	0,6
Cr ₂ O ₃	0,8	0,8	0,9	0,8	0,6	0,6	0,8	0,7	0,8	0,8

Анализ химического состава исследуемого шлака показывает, что он схож с составами цементного клинкера [3], что подтверждает потенциальную возможность получения вяжущего вещества.

Минералогический состав той же пробы шлака исследовали методом рентгенофазового анализа. Запись дифрактограмм проводилась на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7. Рентгенофазовый анализ показал, что наиболее сильные дифракционные отражения в рентгеновских спектрах образца шлака принадлежат кварцу SiO₂. Дифракционные максимумы меньшей интенсивности принадлежат: кальциту CaCO₃; магнезиту MgCO₃; энстатиту MgSiO₃; магнетиту Fe₃O₄; фаялиту Fe₂SiO₄; Zn-Fe-шпинели ZnFe₂O₄; форстериту 2MgO·SiO₂; β-ортосиликату кальция β-Ca₂SiO₄ (ларниту); γ-ортосиликату кальция γ-Ca₂SiO₄ (шеннониту); ранкиниту 3CaO·2SiO₂; окерманиту 2CaO·MgO·2SiO₂; монтичеллиту CaO·MgO·SiO₂; мервиниту Ca₃Mg(SiO₄)₂; гелениту 2CaO·Al₂O₃·SiO₂; мелилиту Ca₂(Al, MgSi)Si₂O₇; гиллебрандиту 2CaO·SiO₂·H₂O.

Минералогический анализ пробы не обнаруживает составляющих с высокой гидравлической активностью в нормальных условиях (20 °С при атмосферном давлении). Основной причиной тому, очевидно, можно считать условия охлаждения и хранения шлаков, которые способствуют практически полной кристаллизации его составляющих (медленное остывание и хранение на открытой площадке).

Один из способов химической активации металлургических шлаков – применение сульфатного компонента (сульфатная активация), в результате чего при гидратации могут образовываться минералы с вяжущими свойствами, например этtringит. Известно, что этот минерал может образовываться в присутствии гипса и гидроксида кальция [3]. Гидроксид кальция может появляться в шлаке в результате гашения свободной CaO, присутствующей в свежем шлаке, и неполного перехода его в CaCO₃ при хранении в отвале. При затворении шлака сульфатным активатором (в качестве активатора применяли раствор сульфата алюминия, являющегося побочным продуктом Гомельского химического завода) происходит следующая реакция:



Для проверки высказанного предположения контрольные образцы дробленого шлака (состав 1) затворялись водой, а основные – раствором сульфата алюминия (составы 2...6).

Результаты определения прочности в возрасте 7 суток нормально-влажностного твердения показывают, что происходит набор прочности основных образцов до 3 МПа (табл. 3). Контрольные образцы в этих условиях набирают очень малую прочность. В возрасте 28 суток прочность основных образцов немного увеличилась – до 5 МПа, что может свидетельствовать о том, что интенсивный набор прочности завершается в первые дни после затворения.

Таблица 3

Прочность образцов шлака

№ состава	Количество активатора, % от $m_{\text{шлака}}$	Возраст, сут			
		7	14	21	28
1	0	0,6	1,1	1,2	1,3
2	1,0	2,4	2,5	2,8	2,4
3	1,5	3,3	3,5	3,8	3,1
4	2,0	3,2	3,8	4,0	4,5
5	2,5	3,3	3,8	4,3	5,5
6	3,0	3,2	3,6	4,6	5,5

При работе со смесью шлака с активатором наблюдалось быстрое схватывание смеси, которое, по нашему предположению, может быть результатом образования, в первую очередь, сульфата кальция (гипса) и гелеобразного гидроксида алюминия, связывающих значительное количество воды. Дальнейшее твердение вызвано медленным процессом возникновения гидратных новообразований, в частности гидросульфоалюмината кальция.

Оптимальный расход активатора должен обеспечить количество $Al_2(SO_4)_3$ в интервале 2,0...2,5 % от массы шлака. Снимки структуры затвердевшего активированного шлака, сделанные при помощи сканирующего электронного микроскопа «Vega II LMU» (Tescan, Чехия) представлены на рисунке 2.

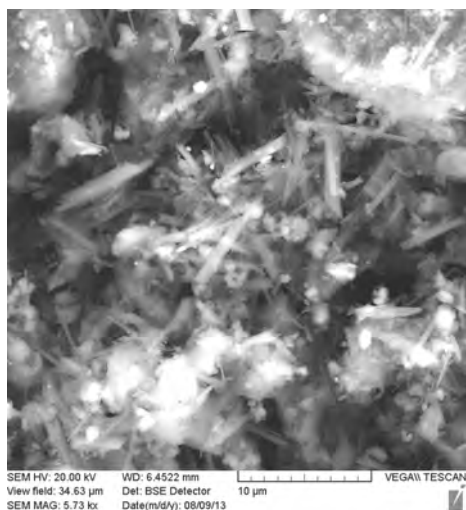


Рис. 2. Шлак, затворенный сульфатным активатором

В отличие от исходного шлака (рис. 3) и шлака, затворенного водой (рис. 4), при твердении электросталеплавильного шлака с активатором хорошо видны образования игольчатой структуры, которые пронизывают объем материала по разным направлениям. Такое строение возникает при образовании гидросульфоалюмината кальция [3], который вносит положительный вклад в рост прочности материала за счет механического переплетения кристаллов. В этом случае можно говорить об армировании структуры затвердевшего шлака.

На снимках образцов шлака, затворенного водой, такое явление не наблюдается, а появляются только комплексы частиц, связанных рыхлыми новообразованиями (рис. 4).

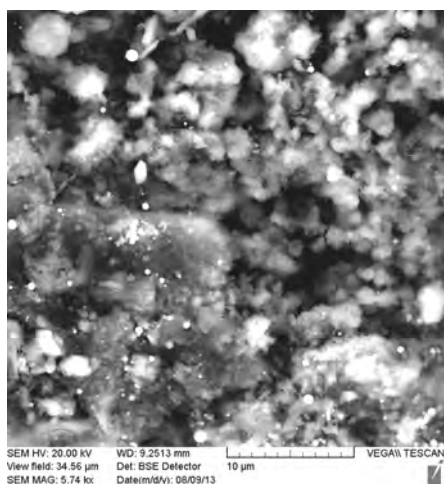


Рис. 3. Исходный шлак

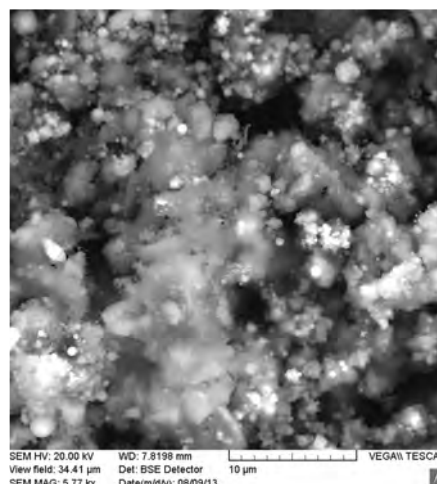


Рис. 4. Шлак, затворенный водой

Рентгенофазовый анализ затвердевшего активированного шлака показал появление характерных для гидросульфаломината кальция пиков ($d = 9,79; 5,64$) на дифрактограмме (рис. 5).

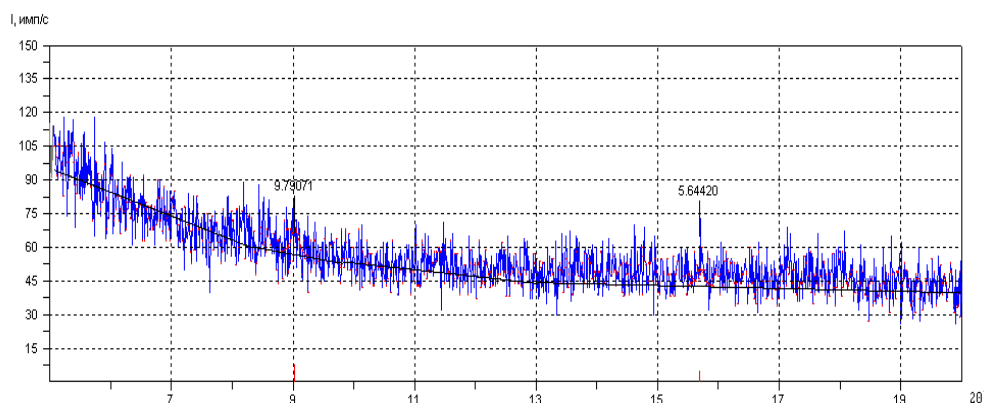


Рис. 5. Дифрактограмма затвердевшего шлака с активатором

По совокупности полученных данных авторы считают перспективной сульфатную активацию электросталеплавильных шлаков БМЗ. При этом возникает реальная возможность получить самоотверждающую шлаковую смесь, которую можно использовать в основаниях дорожных одежд в случаях, где требования допускают марку по прочности укрепленных смесей М20-М40 [4].

В экспериментальных составах самоотверждающихся смесей на основе электросталеплавильных шлаков БМЗ с сульфатным активатором также дополнительно вводился дробленый бетон (переработанные цементобетонные изделия) [5]. При наличии такой возможности это позволяет, среди прочего, повысить количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в смеси, так как в шлаках долгое время хранившихся в отвалах на открытом воздухе, она в основном количестве подвергается карбонизации.

Исследование миграции ионов тяжелых металлов из шлаковых смесей в жидкие среды. Поскольку шлаки содержат ионы тяжелых металлов (см. табл. 1), при их массовом использовании в дорожном строительстве необходим контроль миграции этих загрязнителей в водную среду при выпадении осадков. Содержание тяжелых металлов определяли методом инверсионной вольтамперометрии [6] в водной вытяжке после контакта образцов из затвердевшего шлака, площадь поверхности которых составляла $0,4 \text{ дм}^2$, с дистиллированной водой и водой, подкисленной хлороводородной кислотой (объем 100 см^3), с выдержкой в течение 48 часов. Полученные значения содержания тяжелых металлов для всех исследованных проб водных вытяжек приведены в таблицах 4 и 5. Представленные данные пересчитаны на 1 дм^2 площади поверхности образца.

Таблица 4

Содержание тяжелых металлов в водных вытяжках после контакта дистиллированной воды (рН 5,0) с образцами затвердевшего шлака в течение 48 часов

Образец	Содержание металлов в водной вытяжке, мг/л		
	Zn	Pb	Cu
Шлак БМЗ с активатором	$1,08 \pm 0,03$	$0,047 \pm 0,003$	$1,30 \pm 0,04$
Шлак БМЗ	$1,41 \pm 0,04$	$0,86 \pm 0,02$	$1,43 \pm 0,04$

Таблица 5

Содержание тяжелых металлов в водных вытяжках после контакта дистиллированной воды, подкисленной хлороводородной кислотой (рН 4,0), с образцами шлака в течение 48 часов

Образец	Содержание металлов в водной вытяжке, мг/л		
	Zn	Pb	Cu
Шлак БМЗ с активатором	$0,35 \pm 0,01$	–	$0,49 \pm 0,02$
Шлак БМЗ с водой	$0,42 \pm 0,02$	–	$0,54 \pm 0,02$

Анализируя результаты, представленные в таблицах 4 и 5, можно отметить следующее. Переход цинка и меди из образцов в дистиллированную воду в 2...3 раза больше, чем переход этих металлов в

воду, подкисленную хлороводородной кислотой. По-видимому, кислота расходуется на реакцию взаимодействия с оксидом кальция. Образующийся хлорид кальция закрывает поры образца, что приводит к уменьшению площади контакта с водой, в результате чего уменьшается скорость растворения компонентов. В свою очередь, это снижает содержание тяжелых металлов в водных вытяжках, полученных при использовании воды, подкисленной хлороводородной кислотой, по сравнению с дистиллированной водой. Следует также отметить, что в дистиллированную воду из образцов переходит также свинец (0,047 и 0,86 мг/л), в то время как в воду, подкисленную хлороводородной кислотой, этот металл не мигрирует. Присутствие в образцах активатора, хотя и в небольшой степени, уменьшает миграцию тяжелых металлов как в дистиллированную воду, так и в воду, подкисленную хлороводородной кислотой. Например, из смеси, содержащей шлак БМЗ и активатор, цинк мигрирует в дистиллированную воду в количестве, равном 1,08 мг/л, а из смеси, содержащей только шлак БМЗ, – в количестве 1,41 мг/л, что существенно ниже предельно допустимых концентраций этих металлов в воде хозяйственного назначения.

В заключение исследования можно сделать следующие **выводы**:

- введение в дробленый шлак активатора в виде сульфата алюминия приводит к образованию этtringита, армирующего структуру затвердевшего материала;
- применение сульфатной активации к электросталеплавильным шлакам БМЗ является перспективным способом получения на их основе строительных самоотверждающихся смесей;
- при внедрении в практику таких смесей одновременно со снижением стоимости строительных материалов будет решаться экологическая задача по безопасному использованию крупнотоннажного отхода БМЗ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дворкин, Л.И. Строительные материалы из отходов промышленности: учеб.-справ. пособие / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин. – Ростов н/Д: Феникс, 2007. – 368 с.
2. Костенко, А.К. Оценка эколого-экономической эффективности использования электросталеплавильного металлургического шлака в дорожном строительстве / А.К. Костенко // Вестн. БНТУ. – Минск, 2008. – № 2.
3. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества / А.В. Волженский. – М.: Стройиздат, 1986. – 464 с.
4. Автомобильные дороги. Основания из материалов, укрепленных неорганическими вяжущими. Правила устройства: ТКП 028-2006. – Введ. 01.01.07. – Минск: Департамент «Белавтодор» М-ва транспорта и коммуникаций, 2007. – 80 с.
5. Бусел, А.В. Применение самоотверждающихся шлаковых смесей для устройства слоев дорожных одежд / А.В. Бусел, А.О. Калыска, А.И. Смыковский // Автомобильные дороги и мосты. – 2011. – № 1. – С. 65–68.
6. Бусел, А.В. Инверсионно-вольтамперометрическое определение миграции тяжелых металлов из шлака металлургического производства / А.В. Бусел, Н.П. Матвейко, А.О. Калыска // Вести Нац. акад. наук Беларуси. Серия химических наук. – 2011. – № 1. – С. 14–17.

Поступила 26.05.2015

ACTIVATION OF SETTING PROCESS OF ELECTROSTEEL-SMELTING SLAGS AND BLOCKING HEAVY-METAL ION

A. KALYSKA, A. BUSEL

Results of researches of sulphatic activation of electrosteel-smelting slags of the belarusian Metallurgical Plant are resulted at use of sulphate of aluminium – a waste of chemical production. The chemical and mineralogical structure of slags is investigated. Results testify to possibility of activation of processes hardening in building mixes on the basis of the given kind of slags as the core knitting with formation calcium hydrosulphoaluminate that gives the chance to receive hardening mixes for the strengthened bases of road clothes of marks M20-M40. Researches of migration of ions of heavy metals from electrosteel-smelting slags and hardening mixes on their basis in the liquid environments which results allow to speak about blocking of dangerous components in the hardened mixes are conducted.