

УДК 669.162.266.44: 666.3 – 431

М. И. Рыщенко, докт. техн. наук, профессор, заведующий кафедрой

Л. А. Белостоцкая, канд. техн. наук, старший научный сотрудник

Л. П. Щукина, канд. техн. наук, профессор

Ю. Д. Трусова, старший научный сотрудник

Л. В. Павлова, научный сотрудник

Я. О. Галушка, аспирант

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»
(НТУ «ХПИ»), г. Харьков

УТИЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ СТЕНОВОЙ КЕРАМИКИ

Исследована возможность получения строительной керамики с использованием ресурсосберегающих технологий. Показано, что применение металлургических шлаков в керамических массах позволяет получать изделия для облицовки фасадов и стеновую керамику с заданными физико-механическими и эксплуатационными свойствами.

Ключевые слова: металлургический шлак, стеновая и фасадная керамика, физико-механические и эксплуатационные свойства, ресурсосбережение.

Использование металлургических шлаков в качестве сырья для производства строительных материалов позволяет экономить дефицитные сырьевые ресурсы и при этом обеспечивает коммерчески выгодную утилизацию промышленных отходов [1–5].

Целью работы является определение возможности применения металлургических шлаков в технологии получения стеновой керамики.

Для проведения исследований выбраны многотоннажные отходы, образующиеся при производстве чугуна и стали различными способами, – наиболее распространенные в черной металлургии шлаки доменного литья с использованием охлаждения сухого и мокрого типов и сталеплавильные шлаки (СШ) - отходы производства стали мартеновским и кислородно-конвертерным способами. Хотя такие шлаки хорошо изучены, имеется очень мало рекомендаций по их применению в технологии строительной керамики

При изучении доменных шлаков (ДШ) были исследованы образцы доменного гранулированного и отвального шлаков, которые по химическому составу являются основными (с модулем основности 1,3) известково-кремнеземистыми (содержание

SiO₂ и CaO составляет более 40 %) (табл. 1). Рассмотренные сталеплавильные шлаки – конвертерный и мартеновский – относятся к высокоосновным шлакам и характеризуются значительными включениями металлического железа (8 и 4,25 % соответственно). Сера и фосфор присутствуют в них в небольшом количестве, однако, достаточном для того, чтобы вызвать появление нежелательных высолов на поверхностях керамических материалов.

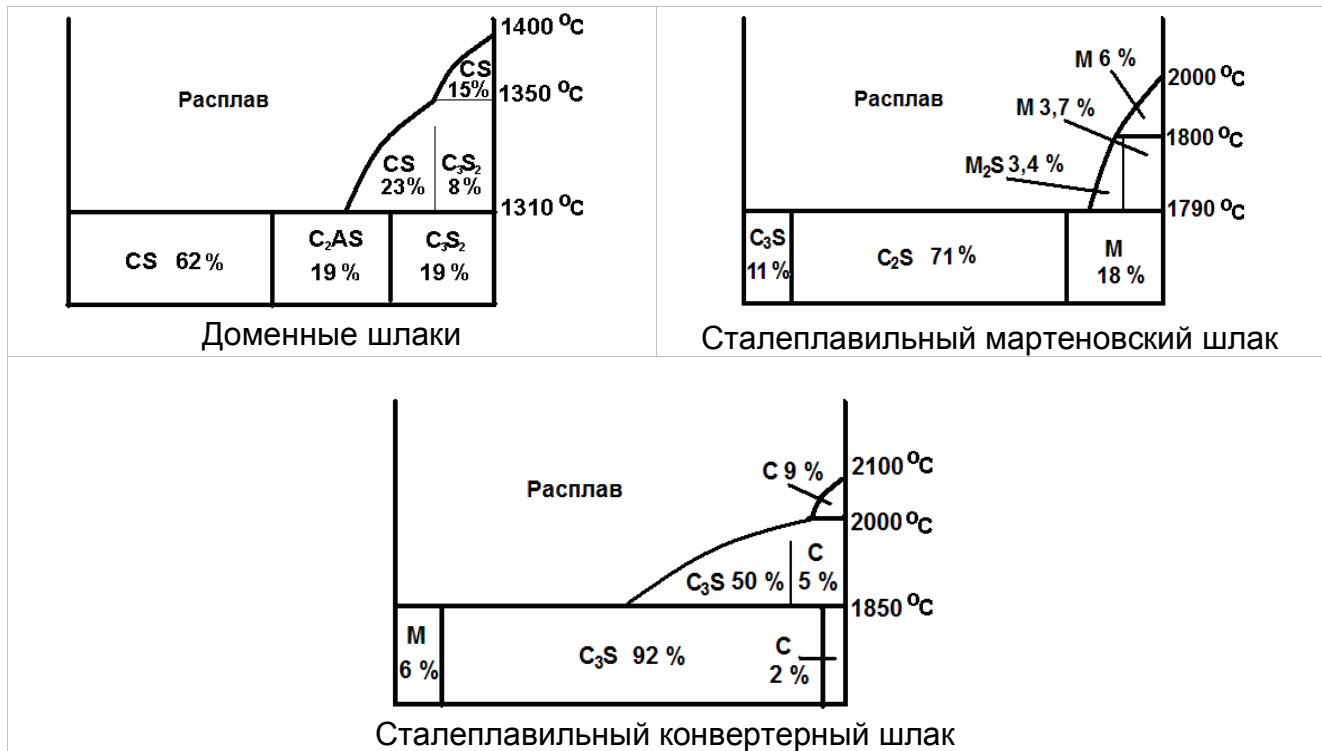
Таблица 1 – Химический состав исследуемых шлаков

Наименование шлака	Содержание оксидов, мас. %										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe (мет.)	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	S
Доменный гранулированный	40,33	7,24	44,47	5,68	-	0,52	0,52	-	1,24	-	-
Доменный отвальный											
Сталеплавильный конвертерный	17,01	0,88	49,31	4,55	8,21	9,24	8,0	2,2	0,1	0,4	0,1
Сталеплавильный мартеновский	19,18	3,66	36,72	11,92	8,12	13,36	4,25	4,25	0,31	0,17	0,57

Анализ данных табл.1 свидетельствует о том, что исследуемые шлаки по химическому составу близки к сырьевым материалам, используемым в технологии получения керамики, поскольку валовая доля большинства из них представлена оксидами SiO₂, CaO, Al₂O₃, MgO, Fe_xO_y. Общей особенностью этих шлаков является высокое содержание CaO.

Для теоретического расчета фазового состава исследуемых шлаков были использованы диаграммы плавкости в трехкомпонентных системах основных фазообразующих оксидов: CaO – SiO₂ – Al₂O₃ для ДШ и CaO – SiO₂ – MgO для СШ (рис. 1). Как видно из диаграммы плавкости ДШ, теоретически эти шлаки могут образовывать около 50 % расплава. Однако следует отметить, что температура, при которой он появляется (более 1750 °С), намного выше температуры получения стеновой керамики.

Рис. 1 показывает, для исследуемых шлаков характерны разные температурные границы возникновения расплава и полного плавления составляющих материалов.



Условные обозначения:

S – SiO ₂ ,	CS – CaO·SiO ₂ ,	C ₃ S – 3CaO·SiO ₂ ,
F – FeO,	C ₂ S – 2CaO·SiO ₂ ,	C ₃ S ₂ – 3CaO·2SiO ₂ ,
C – CaO,	C ₂ MS ₂ – 2CaO·MgO·2SiO ₂ ,	C ₃ MS ₂ – 3CaO·MgO·2SiO ₂ ,
M – MgO,	C ₂ AS – 2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ ,	KAS ₆ – K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ,
		M ₂ S – 2MgO·SiO ₂

Рисунок 1 – Диаграммы плавкости шлаков

материалов. СШ относятся к тугоплавким шлакам, а ДШ, температура полного плавления которых составляет 1400 °С, – к шлакам средней плавкости.

Диаграммы плавкости позволяют также судить о фазовых составах шлаков. На рис. 1 ДШ представлены силикатами и алюмосиликатами кальция, конвертерный СШ – силикатами кальция и оксидом магния, мартеновский СШ – силикатами кальция, магния и оксидом магния. Экспериментальные исследования фазовых составов шлаков позволили получить уточненные данные, которые в обобщенном виде приведены в табл. 2.

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) показали, что исследуемые шлаки значительно отличаются по фазовому составу, в котором присутствуют продуктами их кристаллизации. ДШ содержат преимущественно минералы мелилитовой группы и кварц, тогда как СШ свойственно большое разнообразие кристаллических фаз бинарной системы CaO – SiO₂. В технологии производства строи-

тельной керамики такие фазы применяют в качестве спекающих добавок к керамической массе. Эти добавки образуют легкоплавкие соединения при обжиге с другими компонентами массы, т.е. являются плавнями второго рода.

Таблица 2 – Основные кристаллические фазы исследуемых шлаков

Наименование шлака	Фазовый состав шлака	
	Теоретический	По данным РФА
Доменный гранулированный	CaO·SiO ₂ , 2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ , 3CaO·2SiO ₂	3CaO·MgO·2SiO ₂ , 2CaO·MgO·2SiO ₂
Доменный отвалный		2CaO·MgO·2SiO ₂ , K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ , SiO ₂
Сталеплавильный конвертерный	3CaO·SiO ₂ , 2CaO·SiO ₂ , MgO	3CaO·SiO ₂ , FeO, SiO ₂ , 2CaO·SiO ₂ , Fe _{мет.}
Сталеплавильный мартеновский	3CaO·SiO ₂ , MgO, CaO	2CaO·SiO ₂ , 3CaO·SiO ₂ , 3CaO·MgO·2SiO ₂ , FeO, Fe _{мет.}

Следует отметить, что наличие в сталеплавильных шлаках фазы C₂S может негативно повлиять на механическую прочность керамических изделий, поскольку модификационный переход β-C₂S → γ-C₂S способен привести к саморазрушению материала. К существенным недостаткам СШ относится также присутствие в их составе металлического железа, вызывающего появление выпловок при высокотемпературной термообработке. Общим для всех рассмотренных шлаков является то, что при высоком содержании SiO₂ (до 40 %) свободного кварца в них очень мало. Благодаря этому ДШ можно использовать вместо специально подготовленного шамота как отошающий материал с целью уменьшения усадки изделий строительной керамики.

Учитывая значительные отличия в фазовых составах исследуемых шлаков, а также присутствие в них корольков (дефектов в виде застывших скраповин из металлического железа с окисленной поверхностью) [6-8], нами была изучена кинетика измельчения шлаков (рис. 2). Характер полученных зависимостей свидетельствует о схожести данного процесса для шлаков всех видов. Так, в первые четыре-пять часов наблюдается максимальная скорость измельчения. В этот период происходит дробление наиболее хрупких и мелких гранул. С увеличением доли мелкой фракции процесс измельчения шлаков замедляется.

Согласно результатам обработки экспериментальных данных кривые измельчения всех шлаков описываются (с достоверностью 0,95) степенными зависимостями

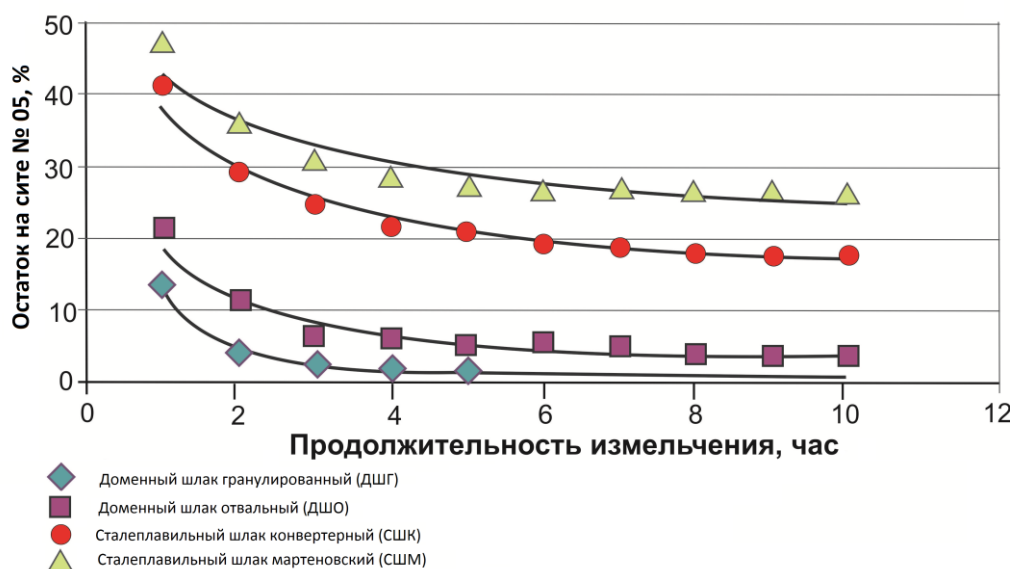


Рисунок 2 – Зависимость степени измельчения шлаков от продолжительности процесса

Продолжительность эффективного измельчения шлака каждого вида соответствует времени, необходимому для выхода кривой на прямолинейный участок. Экспериментально установлено, что доменные шлаки, содержащие стеклофазу и незначительное количество железа, измельчаются гораздо быстрее. Для конвертерных и мартеновских сталеплавильных шлаков остатки на сите № 05 через десять часов измельчения составили 18 и 26 % соответственно, что обусловлено высоким содержанием металлического железа в сталеплавильных шлаках. Эти остатки представлены исключительно «корольками» размером до 1 см (рис. 3).



Рисунок 3 – Внешний вид «корольков» после 10 час измельчения сталеплавильного конвертерного шлака

Для удаления металлических включений рекомендуется добавить в производственную схему этап магнитной сепарации. Изъятие Fмет позволит избежать появления дефектов готовой продукции в виде выплавок. При помоле шлаков в заводских условиях целесообразно предварительно отсеять крупные фракции и

измельчить их в конусной или щековой дробилке.

При исследовании технологических свойств шлаков и возможности их включения в составы масс для производства стеновой керамики использовали глинистую породу месторождения «Красная Гора» Донецкой области, химический состав которой приведен в табл. 3.

Таблица 3 – Химический состав глины месторождения «Красная гора»

Массовая доля компонента, мас. %								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	п.п.п.
61,28	17,14	6,27	3,54	2,17	0,33	1,78	0,06	7,49

Эта полукислая глина характеризуется высоким содержанием Fe₂O₃. По гранулометрическому составу она относится к суглинкам, а по числу пластичности (17,5) – к среднепластичному сырью. Химический и минеральный составы данной породы типичны для глин месторождений, расположенных на территории Украины.

Согласно данным РФА и петрографического анализа глинистая часть пробы является гидрослюдисто-каолинитовой и представлена гидрослюдой, хлоритом и каолинитом. В песчаной части исследуемой породы идентифицированы кварц, кальцит и полевые шпаты.

Минералогический состав глины месторождения «Красная Гора» приведен в табл. 4.

Таблица 4 – Минералогический состав глины месторождения «Красная Гора»

Вещество	Содержание, масс. %
Глинистое вещество с оксидами и гидроксидами железа (гидрослюда, каолинит, хлорит)	43–48
Слюда (мусковит)	3–5
Кварц	35–40
Кальцит	8–13
Полевые шпаты (анортит и микроклин)	2–3
Аксессуары (циркон, рутил, турмалин)	2–3

Подготовка сырья для исследований заключалась в его измельчении до полного прохождения глины через сито № 1, а шлаков – через сито № 05. Для определения роли каждого из сырьевых компонентов и влияния их количества на свойства керамических изделий были исследованы эксплуатационные свойства образцов, полученных как отдельно из глины и шлаков, так и из их смеси в различных комбинациях. Влияние вида и количества шлака (10–50 % от общей массы), а также температуры обжига (1000–1100 °С) на основные свойства керамических образцов оценивалось на основании трех параллельных опытов. Усредненные показатели этих свойств приведены в табл. 5, из которой видно, что с помощью комбинирования глины

Таблица 5 – Свойства образцов, полученных при температуре обжига 1000 °С

Серия	Средние значения свойств образцов				
	Плотность ρ , г/см ³	Водопоглощение насыщением W_n , %	Водопоглощение кипячением W_k , %	Коэффициент структур- ности $K_{стр}$	Предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$, МПа
Глина	2,06	9,42	9,66	0,98	36,3
ДШГ	1,8	16,79	16,73	1,0	4,69
ДШО	1,77	20,17	17,84	1,10	2,92
СШК	2,01	21,49	22,45	0,96	3,1
СШМ	1,87	24,08	24,78	0,97	3,34
ДШГ1	2,00	10,09	11,25	0,9	35,38
ДШГ5	1,92	12,5	14,11	0,89	17,84
ДШО1	1,99	10,92	11,9	0,92	32,53
ДШО5	1,90	14,26	15,16	0,94	4,45
СШК1	1,96	11,43	12,67	0,90	16,24
СШК5	1,99	15,68	17,36	0,90	2,22
СШМ1	1,99	11,18	12,56	0,89	21,38
СШМ5	1,98	15,46	17,22	0,90	0,75
Температура обжига – 1100 °С					
Глина	2,20	3,41	5,41	0,63	49,7
ДШГ	1,77	19,00	20,38	0,93	15,1
ДШО	1,87	17,75	17,37	-	10,7
СШК	1,90	20,78	21,44	0,97	5,0
СШМ	1,95	20,80	21,86	0,95	3,1
ДШГ1	2,08	6,47	8,67	0,75	35,4
ДШГ5	1,86	12,50	15,02	0,83	23,6
ДШО1	2,05	7,16	9,49	0,75	40,2
ДШО5	1,93	13,61	15,06	0,90	8,1
СШК1	2,08	7,55	10,08	0,75	43,3
СШК5	2,01	14,75	16,54	0,89	5,9
СШМ1	2,03	7,78	10,37	0,75	37,3
СШМ5	1,98	14,32	16,41	0,87	4,9
Примечание. Индексы 1 и 5 соответствуют 10 и 50 % содержания шлака в керамических массах соответственно.					

с доменным гранулированным шлаком (в количестве 35–40 %) можно получать фасадный керамический кирпич марки М 200÷250 по механической прочности в

интервале температур 1000÷1025 °С. Водопоглощение материалов серии ДШГ составляет 10÷12 %, а $K_{стр} \geq 0,85$, что свидетельствует об их морозостойкости. Рядовой кирпич целесообразно изготавливать при тех же температурах, но с большим содержанием шлака в керамической массе – 45÷50 % [9].

Исследования показали, что при использовании ДШО для производства фасадного кирпича рациональная температура обжига остается прежней – 1000÷ 1025 °С, а рекомендуемое количество шлака снижается до 20÷30 %. Такие условия позволяют получать морозостойкие материалы марки М 200÷250 с водопоглощением 11÷13 %. Рядовой керамический кирпич М 100 можно производить из массы, содержащей около 40 % ДШО.

Рациональные технологические параметры процесса получения морозостойкого фасадного кирпича с использованием СШК или СШМ – интервал температур обжига 1030÷1050 °С при количестве шлака 20 %.

Для выпуска рядового кирпича с применением СШК эти параметры должны составлять соответственно 1000÷1030 °С и 20÷25 %. При добавлении сталеплавильного мартеновского шлака к глине его долю в керамической массе можно увеличить до 30 %.

Технологически обоснованные параметры получения керамических строительных материалов приведены в табл. 6.

Таблица 6 – Технологические параметры получения и свойства керамического кирпича

Сырье	Тип кирпича	Температура обжига, °С	Количество шлака, %	Марка (М)	Водопоглощение, %	Коэффициент структурности, $K_{стр}$
Глина	Фасадный	1000	-	100	10	0,90
	Рядовой	1000	-	100	12	0,90
ДШГ	Фасадный	1000	35	250	11	0,90
	Рядовой	1000	50	150	14	0,90
ДШО	Фасадный	1000	30	200	12	0,95
	Рядовой	1000	40	100	14	0,95
СШК	Фасадный	1030	20	200	12	0,87
	Рядовой	1000	20	125	12	0,95
СШМ	Фасадный	1025	15	200	11	0,90
	Рядовой	1000	30	100	14	0,90

ВЫВОДЫ

Определены технологические параметры энерго- и ресурсосберегающего производства керамических стеновых материалов, физико-механические и эксплуатационные показатели которых удовлетворяют требованиям стандарта [10]. Уста-

новлено, что при изготовлении фасадной керамики более перспективным является использование в составах масс доменных шлаков (гранулированного и отвального) в количестве 35–40 %. Для получения рядовых изделий доля указанных шлаков может достигать 40–50 %.

Содержание сталеплавильных шлаков в сырьевых композициях для производства фасадного и рядового керамических кирпичей ограничено двадцатью пятью процентами.

Утилизация шлаков черной металлургии в качестве отощителей и активаторов спекания повышает (при использовании в определенных количествах) эффективность технологии получения стеновой керамики, позволяет экономить природные минеральные и энергетические ресурсы и при этом выпускать высококачественные изделия.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Довженко И.Г.** Исследование свойств керамического кирпича с применением основных сталеплавильных шлаков / Г.И. Довженко, А.П. Зубехин // Керамика и огнеупоры: перспективные решения и нанотехнологии: Междунар. конф.: сборник докл. – Белгород, 2010. – С. 73–75.
2. Техногенные материалы и промышленные отходы как источник сырья для производства строительных материалов / М.И. Рыщенко, Е.Ю. Федоренко, Г.В. Лисачук, Г.Н. Шабанова // Экология и промышленность. – 2013. – № 4. – С. 10–16.
3. **Анашкин Н.С.** Переработка и использование мартеновских шлаков в металлургии и других отраслях / Н.С. Анашкин, М.А. Усов, С.И. Павленко // Сотрудничество для решения проблемы отходов: V Междунар. конф., 2–3 апреля 2008 г.: материалы конф. – Х., 2008. – С. 85–86.
4. **Иванов А.С.** Стеновые керамические материалы с использованием металлургического шлака / А.С. Иванов, Е.И. Евтушенко // Строительные материалы. – 2009. – № 7. – С. 64–65.
5. К вопросу об использовании металлургических шлаков в технологии фасадной керамики / Лисачук Г.В., Щукина Л.П., Цовма В.В., Филатов Д.А. // Сотрудничество для решения проблемы отходов: VIII Междунар. конф., 23–24 февр. 2011 г.: матер. конф. – Х., 2011. – С. 30–31.
6. **Кабанов Ю.А.** / Извлечение и подготовка к использованию скрапа из отвальных сталеплавильных шлаков / Ю.А. Кабанов, О.А. Столярский, Е.Н. Агапеев // Металлург. – № 1. – 2006. – С. 80.

7. **Тусылбаев Д. С.** Использование конверторных шлаков / Д.С. Тусыпбаев, А.З. Исагулов, Г.И. Султамурат [Электронный ресурс]. – Вклад молодежной науки в реализацию Стратегии «Казахстан-2050». – 2017. – Режим доступа: <http://repo.kstu.kz:8080/xmlui/handle/123456789/5939?show=full>
8. Конвертерный шлак по ТУ 14-105-807-07 [Электронный ресурс]. – Северсталь. Череповецкий металлургический комбинат. – 2017. – Режим доступа: <http://chemk.severstal.com/rus/bytypes/1280/document4667.phtml>
9. **Пат. 76967 Україна, МПК С04В 33/00.** Керамічна маса для виготовлення лицьової цегли / Лісачук Г.В., Щукіна Л.П., Цовма В.В., Павлова Л.В., Трусова Ю.Д., Білостоцька Л.О., Чиркіна М.А.; заявник та власник НТУ «ХПІ». – № u 201207716; заявл. 25.06.2012, опубл. 25.01.2013, Бюл. №2.
10. **ДСТУ Б В.2.7-61:2008.** Будівельні матеріали. Цегла та камені керамічні рядові і лицьові. Технічні умови (EN 771-1:2003, NEQ). – Введ. 2009-07-01. – К. : Мінрегіонбуд України, 2009. – 26 с.