

## Металлургические шлаки

### 6.1. Общие представления

Переработка первичного рудного сырья или вторичных материалов пирометаллургическими, т.е. связанными с появлением раскаленных материалов и расплавов, технологиями доминирует и в черной, и в цветной металлургии. При этом образуются целевые и нецелевые продукты. К первым относятся те, ради которых ведется процесс: товарные черные и цветные металлы или их сплавы, а также промежуточные продукты, в которых они концентрируются по ходу переработки. Нецелевыми продуктами являются пылевые и газовые выбросы, шлаки. Хотя они и не служат целью процесса, однако их появление в нем неизбежно.

Пыле- и газовыделения сопровождают все стадии извлечения металла из исходных шихт.

Шлак обеспечивает успешное выполнение ряда технологических операций, и его роль в получении качественного продукта велика. В частности, в него переходит так называемая пустая порода перерабатываемого сырья (оксиды Ca, Mg, Al, Si и др.), не содержащая целевых металлов, а также неизбежно — часть последних. В него извлекается основное количество примесей, присутствие которых в товарном продукте резко снижает его качество. Шлак защищает металл от вредных воздействий газовой атмосферы печи, предотвращая его нежелательное окисление. В ряде случаев через него передается тепло от газовой к металлической фазе. Наконец, наличие шлака зачастую снижает общую температуру процесса, что делает его более экономичным.

Для успешного выполнения столь разнообразных функций необходим шлак оптимального состава. Этого достигают, вводя в шихту (исходную смесь) для переработки определенное количество добавок (флюсов). Во многих случаях ими служат известняк или кварцевый песок, т.е. основной или кислый материал.

По окончании или в процессе самой плавки, периодически или непрерывно, жидкие шлаки выпускают из печи, охлаждают различными способами и далее отправляют на шлакоотвалы предприятий или в переработку. Наиболее крупнотоннажными являются доменные и сталеплавильные (конвертерные, мартеновские, электроплавки), литейные и ваграночные, а также отвалы шлаки производства тяжелых цветных металлов.

Шлаки — многокомпонентные системы (табл. 6.1). В них, помимо небольшого количества соединений или металлических королек (включений) целевых металлов, содержатся, как уже отмечено, оксиды кальция, кремния, алюминия, магния, а также другие оксиды, например фосфора, марганца, хрома, серы и т.п. При модуле  $M_0$  основности — отношении  $(CaO+MgO)/(SiO_2+Al_2O_3)$  — более 1 шлаки считают основными, при  $M_0$  менее 1 — кислыми, при  $M_0 \sim 1$  — нейтральными. Сталеплавильные шлаки являются обычно основными, медные и никелевые — кислыми, доменные — основными, кислыми или нейтральными.

Таблица 6.1  
Состав крупнотоннажных металлургических шлаков, %

Шлак	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	FeO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Доменный	35-45	32-40	10-20	6-8	0,5-1,0	—
Конвертерный ЧМ	45-55	13-21	—	2-6	10-20	1,0-1,5
Мартеновский	31-56	16-22	1-10	6-14	6-18	0,6-2,1
Электросталеплавильный	55-60	18-23	5-10	9-14	<0,5	—
Плавка на медный штейн	4-10	35-45	4-10	До 2	30-45	—
Плавка на никелевый штейн	10-12	25-40	3-10	3-5	20-35	—

Выход шлаков значителен. Так, на 1 т выплавленного металла он составляет, кг: 270 доменных, 120 конвертерных, 145 электросталеплавильных, 160 мартеновских, 3000 при плавке на медные и никелевые штейны с содержанием металла 50-60%. Таким образом, шлаки — это наиболее крупнотоннажные твердые отходы металлургии.

Ежегодно в мире образуется 100 млн т доменных, 145 млн т конвертерных, 6 млн т электросталеплавильных шлаков. Объем их образования в России, по данным В.Ф.Протасова, составляет более 18 млн т/год для доменных и 11 млн т для сталеплавильных шлаков. Шлаковые отвалы дают свыше 80% всех техногенных образований черной металлургии. В них, по различным данным, накоплено 350-500 млн т материалов. Площади отвалов превышают 1 млн га.

В цветной металлургии заскладировано более 300 млн т отвальных шлаков, в том числе свыше 125 млн т — медной плавки и около 200 млн — никелевой.

Несмотря на то, что шлаки являются нецелевыми продуктами, объем их использования, особенно в черной металлургии, в настоящее

время значителен. Доменные шлаки утилизируют практически на 100%, сталеплавильные — на 60, медные и никелевые — на 40-47%.

Потребителем шлаков выступает ряд производств, однако в наибольшей степени их применяют при изготовлении строительных материалов. Имеются в виду прежде всего гранулированный шлак, щебень, песок, пемза, шлаковата, литые изделия, портланд- и шлакопортланд-цементы, шлакоситаллы. Шлаки используют также для извлечения металлов и иногда — в качестве минеральных удобрений. Рассмотрим подробнее основные направления их промышленной утилизации.

## 6.2. Грануляция шлаков текущей выдачи

Грануляция — процесс превращения выпускаемых из печи шлаковых расплавов, при резком их охлаждении, в кусочки размером 1-5 мм. При этом выполняются две задачи: исключаются стадии дробления шлаков; создается их стекловидная (аморфная) структура, в сравнении с кристаллической обладающая повышенной гидравлической активностью. Аморфная структура, в частности, обязательна при использовании шлаков для получения вяжущих портландцементного типа.

Наибольшее развитие грануляция получила в доменном производстве (шлаки применяют в цементной промышленности) и в цветной металлургии (дробление шлаков с целью облегчения их уборки и для утилизации при дорожно-строительных работах). Сталеплавильные шлаки гранулируются труднее, так как имеют более узкий интервал жидкотекучести, т.е. меньшую разницу температур перехода из расплавленного состояния в твердое. Отметим основные особенности грануляции, преимущественно на примере доменного передела.

Способы грануляции достаточно разнообразны и поэтому нуждаются в классификации. Последняя обычно выполняется по агрегатному состоянию охлаждающего агента и местоположению установок.

По *агрегатному состоянию* способы грануляции разделяются на мокрые, полусухие и сухие.

В *мокрых способах* охладителем является вода. Они реализуются в бассейновых и желобных установках.

В *полусухих способах* (гидрожелобных, барабанных и водовоздушных) охлаждение выполняется меньшим количеством воды, зачастую в комбинации с воздухом.

В *сухих способах* непосредственным охлаждающим агентом служит воздух, вода в прямом контакте со шлаком не участвует.

Наиболее часто для охлаждения используется вода. Как следствие, мокрая грануляция значительна по масштабам. В начальной стадии

этого процесса расплав с температурой 1300-1400°С разбрызгивается при соприкосновении его с водой, сопровождаемом микровзрывами. После затвердевания еще раскаленный шлак дополнительно дезинтегрируется под действием термических напряжений, возникающих в быстро остывающем твердом теле. Насыпная масса гранулированного шлака, в зависимости от применяемого способа его охлаждения, составляет 800-1000 кг/м<sup>3</sup>.

Из мокрых способов грануляции наиболее давним и простым является *бассейновый*. В данной технологии расплав непосредственно из ковша или по наклонному желобу сливают в бассейн с водой. Последний иногда разделяют на секции. Это обеспечивает возможность одновременных слива и выгрузки гранулированного шлака. Ее ведут грейферным краном на площадку для вылеживания и обезвоживания или непосредственно в бассейн. Очевидный недостаток бассейнового способа — высокая (15-30%) влажность шлака. Излишняя влага является не только балластом, но и создает проблему размораживания масс при их перевозке с разгрузкой в зимнее время. Расход воды в бассейновом способе велик и составляет 3 м<sup>3</sup>/т шлака.

*Желобной* способ предусматривает грануляцию при низком давлении воды в желобе. Граншлак отгружают скреперной лебедкой и экскаватором. Способу присущи те же недостатки, что и бассейновому методу.

Полусухая грануляция более прогрессивна. Она требует меньшего (до 2 м<sup>3</sup>/т гранулята) расхода воды, обеспечивает относительно низкую (10-20%) влажность продукта, более производительна. Эта технология, особенно гидрожелобной и барабанный способы, преобладает на металлургических заводах.

Грануляция шлака на *гидрожелобных* установках предусматривает шлакоприемную ванну, желоб длиной 3-20 м и с уклоном 5-15°, сопловые насадки (диам. 9-15 мм) для подвода сверху в желоб воды. Давление последней (до 0,5 МПа) значительно превышает используемое в желобном способе, что позволяет снизить ее расход. Струей воды шлаковая пульпа транспортируется непосредственно на склад. Стекающая вода поступает в отстойник, из которого перекачивается в систему оборотного водоснабжения.

*Барабанная грануляция* предполагает наличие шлакоприемной ванны. Из нее шлак попадает в широкий лоток со щелевыми соплами для подачи его под струю воды с давлением 0,2-0,5 МПа в количестве 0,8-1,0 м<sup>3</sup>/т шлака. С лотка шлаковая пульпа попадает на лопастной грануляционный барабан длиной 1,5-2,0 и диаметром 1,2-1,4 м. При его вращении с частотой 250-600 мин<sup>-1</sup> лопасти разбивают гранулы шлака на мелкие частицы и отбрасывают их на 20-40 м. Готовая продукция отгружается грейферным краном. Охлаждение барабана водой осуществ-

ляется различными способами. Например, воду подают в его полу ось. Далее через отверстия в стенках барабана она выбрасывается наружу.

Недостатки способа: наличие интенсивно вращающихся механизмов (частые ремонты барабана); пониженное качество продукции, имеющей значительное содержание шлаковых волокон.

*Водо-воздушная* грануляция заключается в том, что начальная стадия дробления и охлаждения расплава проводится небольшим (до  $0,7 \text{ м}^3/\text{т}$  шлака) количеством воды. Окончательная грануляция осуществляется за счет подачи сжатого воздуха (до  $100 \text{ м}^3/\text{т}$ ).

Установки сухой грануляции — разработки последнего времени. Они получают распространение за рубежом, в частности в Великобритании. Одна из таких установок разработана фирмой *Quaerner Davu*. Основными элементами в ней являются вращающийся с переменной скоростью колпак, на который подают струю жидкого шлака с температурой  $1500^\circ\text{C}$ , и водоохлаждаемая изнутри цилиндрическая камера (диам. 18-20 м). Падающая на колпак струя разбивается на мелкие частицы, затвердевающие без слипания. Они попадают на кольцевой подвижный слой гранулята, продуваемый воздухом, и выпускаются при температуре  $300^\circ\text{C}$  в карманы, а оттуда на отгрузочный конвейер. Отсутствие прямого контакта с водой и быстрое охлаждение шлака исключают появление сероводорода и сернистого ангидрида, выделяющихся в мокром и полусухом способах грануляции. Нагретый до  $500-700^\circ\text{C}$  воздух может быть использован для сушки материалов, в том числе шламов, для получения пара в количестве  $\sim 0,55 \text{ ГДж/т}$  шлака при КПД 50% (*Masauley*).

Сухая грануляция более экономична, так как позволяет удешевить дробление шлаков, получить продукт с влажностью, близкой к нулевой, снизить загрязнение окружающей среды. Применительно к переработке жидких ваграночных шлаков она реализована на Синарском трубном заводе (Свердловская обл.). Технология предусматривает подачу расплава непосредственно из вагранки в приемную демпфер-воронку установки, а затем на цепной транспортер. На нем расплав резко охлаждается и дробится. Материал пригоден для производства вяжущих.

При классификации по признаку *местоположения* различают грануляционные установки *припечные*, располагаемые непосредственно у плавильных агрегатов, и *централизованные*, с подачей к ним шлаков в чашах.

Припечные установки более прогрессивны. Они позволяют избежать «подствивания» шлака, приводящего к нарушению технологии его слива на централизованных установках, тогда как температура расплава, поступающая в припечную грануляцию, составляет  $1480-1620^\circ\text{C}$ .



погружается в слой воды, поддерживаемый на постоянном уровне в бассейне 3. Негабаритные куски шлака задерживаются решеткой 4, а образовавшийся пар по трубе выбрасывается в атмосферу. При погружении в воду частицы шлака затвердевают, по наклонным стенкам бассейна 3 скатываются к всосу эрлифта 7 и в виде пульпы перекачиваются им в коробки 9 обезвоживателя 10.

При движении коробок вода из граншлака отфильтровывается через сетчатые днища, а обезвоженный граншлак при открывании днищ коробок высыпается через бункер-воронку на ленточный конвейер.

Подаваемая на грануляцию оборотная вода поступает из напорных баков 15 в водо-воздушный гранулятор 2, где поток воды разгоняется струями воздуха для обеспечения соответствующей дисперсии расплава при нехватке давления водяного столба. Отработанная вода из приемного бункера через проем под скиммерной стенкой 6 либо (в случае завала этого проема граншлаком) через верхний переток-отверстие 5 поступает в эрлифтный отсек, частично осветляется, перетекает по лотку 8 в колодез 14, забирается водяным лифтом 12 и подается в напорный бак 15 для очередного цикла и взмучивания шлака на всосе шлакового эрлифта 7.

Потери воды на испарение и механический унос за счет остаточной влажности граншлака компенсируются подпиточной водой из заводской системы. Избыток воды сливается в буферную емкость с последующим возвратом для подпитки.

Исходя из существующих на заводе возможностей, для грануляции расплава шлака применили водо-воздушный гранулятор. Обратная вода водяным эрлифтом перекачивается в емкости, установленные на отметке 22 м, и трубопроводами подается в водяную камеру гидромонитора со встроенными воздушными соплами. Вода на выходе из гидромонитора разгоняется воздушными струями, что обеспечивает гарантированное разбивание струи расплава и безаварийную работу установки.

Исследования работы установки в промышленных условиях показали, что практически все параметры соответствуют проектным значениям: производительность эрлифта по шлаку до 3 т/мин; влажность граншлака 2-3%; расход воздуха на шлаковый эрлифт при номинальной производительности 3 т/мин составляет до 70 м<sup>3</sup>/ч.

Гранулированные шлаки, особенно доменные, дефицитны, поскольку в значительных количествах используются в производстве цемента и других строительных материалов.

Применение грануляции в целом улучшает также экологическую обстановку в районах расположения металлургических предприятий, так как значительно сокращаются площади земельных угодий, отчуж-

даемые под шлаковые отвалы. Вместе с тем этот процесс порождает другие, хотя и менее масштабные, экологические проблемы.

Так, при мокрых и полусухих способах грануляции тепло шлаков в основном расходуется на испарение воды, т.е. безвозвратно теряется. Применительно, например, к доменной плавке это составляет около 3,5-5% ее тепловых потерь.

Использование воды для грануляции требует затрат на организацию оборотного водоснабжения, очистки ее от взвесей, обезвоживания получаемого продукта, мер по борьбе с коррозией металлических конструкций. Суммарные затраты на данные операции в 2-3 раза выше, чем на собственно грануляцию.

Оборотные воды грануляционных систем имеют, как правило, температуру 45-75°C, взвешенные вещества (до 2 г/л), щелочную реакцию (рН 9-11) и высокую жесткость (18-34 мг-экв/л). Они содержат также известь (0,8-2,6 ммоль/л), сероводород (15-175 мг/л), тиосульфаты (30-100 мг/л) и аммиак (20-100 мг/л) при общей минерализации до 5,15 г/л. Сброс такой воды не только вызывает тепловое, химическое и механическое загрязнение водоемов, но и в ряде случаев не допустим, например при контакте оборотной воды и атмосферы при наличии в первой гидросульфидов, которые станут окисляться в тиосульфаты.

Кроме того, при контакте расплава с водой она интенсивно испаряется. При взаимодействии пара со шлаком в условиях высоких температур образуются серосодержащие загрязнители ( $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $H_2SO_4$  и др.), переходящие в газовую фазу. Их количество зависит от концентрации серы в шлаке и может быть значительным (до 2 кг  $H_2S$  на 1 т доменного шлака).

Парогазовыделение обуславливает необходимость оснащения грануляционных установок системами улавливания выбросов (зонты, местные отсосы) и их нейтрализации. Обычно этого добиваются введением известкового молока в газоочистные устройства и воду грануляции. Однако наличие высокощелочной среды в резервуарах приводит к поглощению углекислого газа из атмосферы с образованием осадка карбоната кальция в коммуникациях (трубопроводах), быстро приводящего к их зарастанию.

### **6.3. Получение щебня и песка с извлечением металла**

Щебень — распространенный строительный материал. Он широко используется в качестве крупного заполнителя при производстве бетонов, применяется для устройства оснований и подстилающих слоев автомобильных и железных дорог. В настоящее время для его получения в

равной мере привлекают каменные материалы естественного и искусственного происхождения. Добычу первых ведут в специальных карьерах, в качестве вторых используют ряд промышленных отходов. Среди них основное место занимают различные виды шлаков крупнотоннажных металлургических производств. Шлаковый щебень по своим свойствам (прочность, устойчивость, морозостойкость) соответствует производимому из горных пород и заменяет его с эквивалентом, равным единице. Допустимые размеры его фракций варьируют от 5-10 до 70-120 мм.

Щебень получают из медленно охлажденных жидких шлаков (литой щебень), ковшовых остатков текущей выдачи шлаков (коржей), а также отвалных шлаков. Медленное охлаждение способствует образованию кристаллической структуры щебня.

Различают первичную и вторичную переработку шлаков текущей выдачи и из отвалов.

На первичной стадии шлаки текущей выдачи охлаждают, по возможности дезинтегрируя их при этом различными способами. Вторичная переработка шлаков осуществляется в дробильно-сортировочном отделении. Она предусматривает также извлечение из них металла. Естественно, что при переработке шлаков из отвалов отсутствует стадия их охлаждения.

Рассмотрим подробнее технологию производства щебня на примере доменных шлаков, на что расходуется около 20% последних.

На стадии первичной переработки шлаков текущей выдачи чаще всего используют *траншейный* способ получения литого щебня, который реализуют вблизи доменных печей. В этом случае расплав сливают в траншею слоями толщиной 80-100 мм. Затвердевание слоя длится 20-30 мин, затем его поверхность орошают водой. Как следствие, предотвращается адгезионное сцепление образовавшейся поверхности, после испарения с нее влаги, со следующим слоем шлака, сливаемого в траншею. Общая высота слитого в траншею материала достигает 2 м. Площадь слива превышает иногда 11000 м<sup>2</sup>. После двухдневной выдержки застывшие слои разрабатывают экскаватором и отправляют в дробильно-сортировочное отделение на вторичную переработку. В отделении используются дробилки различного типа (конусные, валковые, роторные), но чаще — щековые. Дробленый шлак сортируют на грохотах, получая рассеянный на различные фракции, т.е. фракционированный, щебень. Производительность дробильно-сортировочного оборудования достигает 200-300 т/ч.

Шлаковые коржи также являются заметным источником изготовления щебня. Они образуются при застывании части шлака, выпущенного из печи в ковш, при транспортировании его на различные шлакоперерабатывающие установки или шлакоотвалы. Коржи составляют в среднем

25-30% массы жидких шлаков. Отделение их переработки представляет собой траншею для приема ковшовых остатков, оборудованную магнитно-грейферным краном для предварительного дробления и извлечения крупного металла. Ковши выбивают ударами груза по днищу и кромке чаши. Куски после отбора металла далее отправляют в дробильно-сортировочное отделение для получения фракционированного щебня.

На ряде заводов коржи вывозят в отвал, проводя там их первичное дробление с отбором металла. Выпускаемый в этом случае щебень является рядовым, представляющим смесь фракций менее 120 мм.

Получение щебня из шлаковых отвалов — явление последнего времени. Такое производство освоено в 1999 г. на Чусовском металлургическом заводе. Помимо выдачи щебня различных фракций, из шлака магнитной сепарацией выделяют металлопродукт, содержащий 75-80% железа, 3-4% углерода и 0,8-1,1% титана. Его возвращают в доменный передел в составе агломерата или загружают непосредственно в доменную печь (Использование..., 2000).

Мощность установок по производству щебня может достигать нескольких миллионов тонн в год.

Схемы переработки сталеплавильных (мартеновских и конвертерных) шлаков на щебень с параллельным извлечением металла в значительной степени повторяют принятые для доменных.

Сталеплавильные шлаки поступают на первичную переработку в ковшах в жидком виде или в виде смеси твердых и жидких фаз.

*Жидкий шлак* сливается в траншею бескранового типа, где охлаждается водой при расходе 0,10-0,15 м<sup>3</sup>/ч на 1 м<sup>2</sup> площади. Интенсивное охлаждение приводит к нарастанию напряжений, образованию микротрещин и термическому разрушению шлакового монолита. Скорость его охлаждения при термодроблении возрастает в 30-50 раз, выход мелких фракций увеличивается в 2-3, а извлечение металла — в 1,5 раза.

Остывший шлак разрабатывается экскаватором. Перед кантовкой следующей партии шлака участок очищают, скопления воды засыпают кусковым шлаком во избежание взрывов. Рассмотренный способ утилизации жидких шлаков получил название *термоударного*.

При переработке *смеси жидких и твердых шлаков* они выгружаются в траншею, оборудованную магнитно-грейферным краном, охлаждаются водой, дробятся падающим грузом и из них магнитной шайбой извлекается металл. При такой технологии процесс термодробления проходит слабее, и в шлаке увеличивается содержание крупных кусков.

*Застывшие шлаки* (ковшовые остатки) выгружаются в отдельную траншею, оборудованную магнитно-грейферным мостовым краном.

При первичной переработке из шлака выделяется крупный стальной лом, составляющий обычно 60-65% металла от его общего содержания.

Зашлакованность его, как правило, не превышает 5-7%, поэтому он не нуждается в дополнительной очистке перед употреблением; требуется лишь его разделка на габаритные куски (разбиванием или резкой).

Сталеплавильные шлаки после выделения крупного стального лома содержат до 8% металлического железа в виде включений размером от десятков до долей миллиметра, что вызывает необходимость вторичной переработки шлаков с максимальным извлечением металла в дробильно-сортировочных отделениях.

Утилизация сталеплавильных шлаков текущей выдачи применяется относительно недавно, поэтому значительная их часть накоплена в шлакоотвалах, которые являются крупным резервом для выпуска щебня.

Отвалы шлаки металлургическими предприятиями перерабатываются по нескольким схемам. Наиболее простым является извлечение из них металла с помощью передвижных магнитно-сепарационных установок.

Извлечение наиболее крупных включений металла осуществляется с помощью магнитной шайбы, подвешиваемой к стреле экскаватора. Затем он на виброгрохоте разделяется на крупную и мелкую фракции, из которых первая попадает в самокантующиеся контейнеры, а вторая — в открытые бурты.

Главным недостатком схемы является то, что отсепарированный шлак вновь складировается в отвал, хотя его можно использовать в дорожном строительстве.

Если технологии переработки доменного, мартеновского и конвертерного шлаков достаточно близки, то по отношению к электросталеплавильному шлаку они не приемлемы. Это обусловлено особенностями его вещественного состава, ведущим минералом которого является двухкальциевый силикат. Охлаждение расплава сопровождается полиморфными превращениями в силикате, что приводит к разрушению (распаду) электропечного шлака с образованием пылевидного продукта. Степень распада достигает 90%.

Перегрузка порошкообразного шлака из траншеи на вторичную переработку или в транспорт сопровождается сильным пылевыделением и «вытеканием» шлака из грейферов. На практике применяется технология переработки распадающихся шлаков с отбором мелких фракций с помощью пневмокласификатора. Класификатор и вся система отбора пыли находятся под разрежением, что исключает пыле-газовые выбросы. После пневмокласификации обеспыленный продукт можно подвергать обычной механической переработке, а пылевидные фракции использовать в качестве муки для известкования кислых почв или активной добавки для получения вяжущих.

Дезинтеграция, снижение прочностных свойств в некоторых случаях могут наблюдаться также у мартеновских и конвертерных шлаков.

Причиной этого служит наличие свободной (незагасившейся) извести. Ее вредное влияние можно устранить 2-3х-часовой пропаркой или длительным (до нескольких лет) вылеживанием шлаков на специальных площадках, сопровождая его увлажнением материала.

Скрап, извлеченный при вторичной переработке шлака, перед использованием в металлургических агрегатах требует предварительной очистки и сортировки, так как его зашлакованность достигает 50-60%.

Для очистки скрапа от механически связанной минеральной составляющей имеется несколько способов, но внедрен в производство лишь барабанный. Впервые он был использован на установке Ждановского металлургического комбината. На ней барабан диаметром 1,8 и длиной 5 м расположен под углом 2-5° в самом начале установки, сразу же за приемным бункером и опрокидной колосниковой решеткой. Так как крупные куски представляют собой в основном металл, то он остается на колосниковой решетке и сбрасывается при ее опрокидывании. Металл и шлак, проходящие через решетку, в течение 5 мин возвращаются в барабане. При этом происходит очистка металла и дробление шлака. Металлические включения играют роль мелющих тел. Их зашлакованность после обработки снижается с 40-60 до 10%.

Однако на многих заводах металлопродукт, зашлакованный до 15-40%, используется непосредственно в сталеплавильном производстве, до 40-50% — в доменном, и до 50-70% — в агломерационном. При этом достигается значительный экономический эффект, так как металл, извлекаемый из шлака, на 30-40% дешевле привозного металлолома.

Следует отметить, что последнее десятилетие ознаменовалось усилением внимания к проблеме использования шлаковых отвалов, прежде всего сталеплавильных, которые до последнего времени практически не утилизировались. Крупные установки введены на ряде металлургических комбинатов.

Так, на НТМК в 1996 г. сдан в эксплуатацию самый большой в Европе (мощность 3 млн т/год) комплекс по утилизации отвальных сталеплавильных шлаков. В 2000 г. на нем переработано свыше 920 тыс. т отвального шлака и получено около 150 тыс. т металлопродукта, а также щебень и щебеночно-песчаные смеси. Объем первоначально извлекаемого металлопродукта составляет примерно 20% массы отвального шлака. Содержание железа в нем зависит от размера фракции.

Фракция, мм	0-10	10-120	120 и более
Содержание железа, %	55-60	60-70	75-90

Мелкую фракцию направляют в агломерационное производство, среднюю — в доменное, крупную — на выплавку стали.

Орско-Халиловский металлургический комбинат построил установку производительностью 500 тыс. т/год по сортировке отвальных мартеновских шлаков и перепрофилировал дробильно-сортировочную фабрику Новокиевского рудника для переработки шлаков текущей выдачи.

На Магнитогорском металлургическом комбинате с 1994 г. эксплуатируется установка, рассчитанная на использование 2,0-2,2 млн т/год текущих конвертерных и отвальных мартеновских шлаков. Из них выделяют более 400 тыс. т магнитного продукта, используемого в агломерационном (114 тыс.) и доменном (37 тыс.) производствах (Переработка...).

На КМК с 2003 г. отвальные мартеновские шлаки отправляют на дробильно-сортировочную установку. Выделяемый на ней скрап размером 13-20 мм и крупнее применяют в доменном и мартеновском производствах, более мелкий можно утилизировать в мартеновском и агломерационном производствах (Использование..., 2004).

Помимо доменных и сталеплавильных, известен опыт применения для производства щебня шлаков цветной металлургии и ферросплавных. В частности, шлаки медной и никелевой плавки, как правило, по прочностным характеристикам, теплофизическим свойствам, коэффициентам износо- и кислотостойкости значительно превышают доменные. Поэтому переработка шлаков цветной металлургии на щебень после извлечения ценных металлов — наиболее оптимальный путь решения проблемы их утилизации.

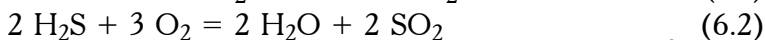
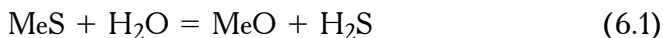
При получении щебня дроблением неизбежен выход фракции менее 5 мм, которая как щебень некондиционна, но отвечает по крупности пескам (5,0-0,14 мм). В частности, при дроблении доменных шлаков образуется до 15-20% песка с насыпной плотностью 1320-1370 кг/м<sup>3</sup>. Он полностью используется при изготовлении рядового бетона, гипсобетона, железобетонных труб, гипсо-шлаковых перегородок. Песок из сталеплавильных шлаков применяется как наполнитель асфальтобетона. В качестве мелкого заполнителя бетона утилизируется фракция 5-0 мм отвальных шлаков медной и никелевой плавки и т.д.

## **6.4. Выпуск других строительных материалов собственного производства**

### **6.4.1. Шлаковая пемза**

Шлаковую пемзу, или *термозит*, получают вспучиванием расплава металлургических, обычно доменных, шлаков ограниченным количест-

вом воды при их быстром охлаждении с последующей кристаллизацией пористой массы. В результате появляется продукт с меньшей, чем у исходного шлака, плотностью. Образование пор в расплавленном шлаке — следствие выделения газов при взаимодействии его сульфидов, воды и воздуха:



Характеристики пемзы: насыпная плотность 600-800 кг/м<sup>3</sup>, прочность 75-125 кг/см<sup>2</sup>, пористость 48-55%, размер пор не более 10<sup>-3</sup> мкм, теплопроводность в засыпке 0,18-0,28 Вт/(м·°С), морозостойкость более 15 циклов.

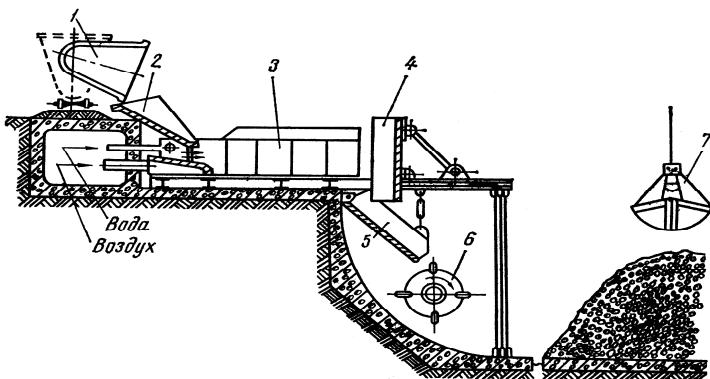
Области применения термозита: заполнители при производстве легких бетонов и конструкций, теплоизоляционная засыпка. Его использование снижает массу ограждающих конструкций зданий по сравнению с кирпичом на 10-15% и расход цемента — на 15-20%.

Существует несколько способов поризации расплава: бассейновый, барабанный припечной, траншейный, струйный, гидроэкранный и др.

Наиболее распространенными способами производства пемзы, особенно за рубежом, являются бассейновый и барабанный припечной.

*Бассейновый* способ предусматривает слив шлака с температурой 1250-1320°С в ванну-бассейн. Там он обрабатывается струями воды под давлением 0,08-0,1 МПа, поступающими через перфорированное дно. При расходе воды 0,2-0,4 м<sup>3</sup>/т шлака его вспучивание происходит в течение 2-3 мин, кристаллизация и формирование пемзы продолжаются 6-8 мин. Затем бассейн наклоняют и материал попадает в приямок. Оттуда он грейфером перегружается на промежуточный склад, где в течение 3-5 ч охлаждается до 100-150°С, после чего деинтегрируется на валковых дробилках и сортируется на грохотах.

В *барабанном* способе (рис. 6.2) шлак из ковша 1 по наклонному желобу 2 сливается в приемную ванну 3. Там он предварительно вспучивается под действием струй воды, выходящих из гидронасадки под давлением до 0,6 МПа. Вспучившаяся пластичная масса по лотку 5 подается на лопастной барабан 6, на наружной поверхности которого находятся продольные полые ребра. Вода подается внутрь барабана и под действием центробежной силы выбрасывается через отверстия в ребрах (лопастях), разбивая шлак на гранулы. Они имеют размер 8-16 мм и насыпную плотность 650-850 кг/м<sup>3</sup>. Эта технология более экологична по сравнению с бассейновой, так как отличается небольшим выделением сернистых газов вследствие короткого контакта горячих шлаков с водой.

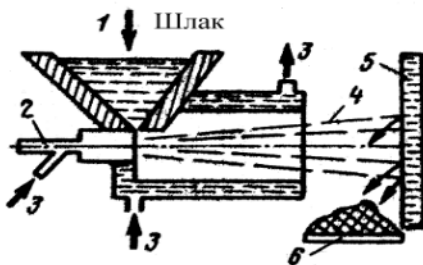


**Рис. 6.2. Схема установки по производству пемзы с применением лопастного барабана:**

- 1 — шлаковый ковш; 2 — наклонный желоб; 3 — приемная ванна;  
4 — экран; 5 — направляющий лоток; 6 — лопастный барабан; 7 — грейферный кран

*Траншейный* способ наиболее прост. Траншеи устраиваются так же, как и при получении шлакового щебня. Сущность технологии сводится к обработке шлака водой при его сливе из ковша. Воду подают через брызгала с эвольвентными соплами. Их располагают группами, обеспечивающими при сливе шлака тонкий распыл воды по всей поверхности траншеи. Это обеспечивает получение относительно мелкопористого продукта. Поризованная масса падает в траншею и кристаллизуется, образуя слой толщиной 100-300 мм. Для окончательной кристаллизации материала его в течение 1,5 ч поливают водой. На увлажненную поверхность производится слив второй порции шлака.

Общая его высота в траншее достигает 3,0-3,5 м. Отгрузку продукта из траншеи для дробления и сортировки ведут транспортерами. Фракционированную пемзу подают на открытый склад.



**Рис. 6.3. Схема струйного аппарата для получения пемзы**

струю вытекающего из приемной камеры 1 шлака, вспучивает и охлаждает его, разбивает на отдельные гранулы. Поток раскаленных гранул выносится струей энергоносителя из аппарата, ударяется о водоохлаждаемый экран 5 и в виде плоских кусков опадает на пластинчатый транспортер 6. Во время движения последнего полученная пемза слипается, окончательно охлаждается, образуя застывшую массу шириной 60-80 и толщиной 15-30 см. Она передается на дробление и сортировку. Образующие попутно песок (фракция 5-0 мм) и шлакопемзовый щебень размером 5-60 мм складываются в отдельные штабеля. Преимущества аппаратов: относительная долговечность вследствие отсутствия движущихся частей, контактирующих с расплавленным шлаком; простота и низкая стоимость конструкции.

*Гидроэкранный* способ — разновидность струйной технологии. В этом способе расплавленный шлак через приемную воронку сливают в футерованный желоб. Там он струями воды, подаваемыми с торца желоба, разбивается на капли. Шлако-водная масса, с целью формирования равномерной пористой структуры, выбрасывается на водоохлаждаемый экран, где происходит ее вспучивание, затем на второй желоб, где дополнительно обрабатывается водой, и на второй экран. Полученный полупродукт попадает в приямок, где частично кристаллизуется, грейферным краном перегружается на промежуточный склад для полного охлаждения и окончательной кристаллизации. После промежуточного склада материал подвергают дроблению и сортировке, а затем отправляют на склад готовой пемзы. Рассев ее ведется на фракции 5-0, 10-5, 20-10 и 40-20 мм.

Производство пемзы, как и гранулированного шлака, сопровождается образованием в парогазовой смеси сернистых соединений ( $H_2S$ ,  $SO_2$ ) в концентрациях, превышающих ПДК, а также пылевыведением (до 3-4 г/м<sup>3</sup>). Снижения выбросов можно достичь, интенсифицируя охлаждение пемзы еще до начала вылеживания на площадке, а также используя безводные способы ее производства.

## 6.4.2. Минеральная вата и изделия из нее

Одна из областей широкого использования изделий из шлаковых расплавов — изготовление тепло- и звукоизоляционных материалов, в частности минеральной ваты и плит. В общем выпуске теплоизоляции минеральная вата и плиты на ее основе составляют более 50%.

Малая теплопроводность этих изделий обусловлена высокой пористостью. Например, минераловатный войлок на синтетической связке имеет объемную массу 50 кг/м<sup>3</sup>, истинную пористость 98% и коэф-

фициент теплопроводности в 20 раз более низкий, чем у кладки из красного кирпича. Минераловатные изделия могут применяться при температурах до 600°C. Они имеют относительно низкую стоимость, огне- и биостойки и обладают малой гигроскопичностью.

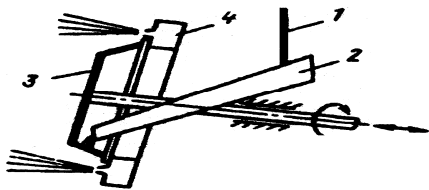
Минеральная вата на 80-90% состоит из волокон диаметром до 7 мкм, длиной 2-10 мм, а также содержит шарообразные или грушевидные корольки, ухудшающие ее свойства.

Основное сырье для выпуск минераловатных изделий — кислые доменные шлаки, т.е. имеющие высокое содержание оксидов кремния и алюминия, а также ваграночные и мартеновские, медные и никелевые отвальные и др. Из них производят более 80% этих материалов.

Минеральную вату получают, воздействуя энергоносителем (газообразным или механическим) на струю силикатного расплава. Последний представляет собой или жидкий шлак текущей выдачи (ваннный способ), или специально расплавленный твердый кусковой шлак (ваграночный способ).

Существуют три основных способа производства минеральной ваты из силикатных расплавов: *дутьевой*, *центробежный* и *комбинированный*. В первом случае энергоносители (воздух или пар под давлением 0,7-1 МПа) направляют на горизонтальную или вертикальную струю расплава под углом 10-20° к ней. При центробежном способе минеральную вату из расплава получают с помощью одно-, двух- и многоступенчатых вращающихся дисков.

Наиболее эффективен комбинированный центробежно-дутьевой способ фирмы «Стилмеш-Франсэз», внедряемый у нас с 1961 г. (рис. 6.4). Им производят около 85% минераловатной продукции в



**Рис. 6.4. Схема центробежно-дутьевого способа получения минеральной ваты:**

1 — струя расплава; 2 — лоток; 3 — вращающаяся чаша; 4 — кольцевое сопло

стране. Он заключается в том, что расплав, поданный на вращающуюся водоохлаждаемую чашу, сбрасывается с ее кромки в виде пленок, струй и капель, которые, подвергаясь воздействию энергоносителей, расщепляются на элементарные струйки, затвердевающие в виде волокон диаметром 5-10 мкм. Такие чаши-центрифуги позволяют перерабатывать до 2-2,5 т/ч расплава с вы-

ходом волокна до 80% при расходе пара (или воздуха с температурой до 400°C) 1,2-1,4 т на 1 т ваты.

Необходимо отметить, что так называемая «сырая» вата практически не производится. Заводы в основном выпускают мягкие, полужесткие и жесткие *минеральные плиты*. С этой целью раздув струи расплава осуществляют в камере волоконосаждения, типовые размеры которой равны 10 × 1,5 × 4 м. По всей длине и ширине камеры устанавливают сетчатый транспортер, сквозь который просасывают воздух. Формируемую минераловатную поверхность увлажняют раствором связки (битума, синтетической смолы и т.д.). При выходе из камеры волоконосаждения слой минеральной ваты уплотняют валком и получают войлок, поступающий в камеру полимеризации. В ней при тепловой обработке дымовыми газами связка затвердевает, готовая продукция в виде непрерывного ковра подается к ножам продольной и поперечной резки.

Промышленность выпускает мягкий, полужесткий и жесткий типы плит с плотностью соответственно 75, 125 и 150 кг/м<sup>3</sup> при расходе фенол-формальдегидной смолы 7-9, 9-11 и 11-13 кг/м<sup>3</sup>.

### 6.4.3. Шлакоситаллы

Ситаллами называют искусственные композиции *микросталлического строения*, получаемые *направленной инициированной кристаллизацией* изделий из *стекольных масс*. Часть их (шлакоситаллы) получают на основе шлаков, преимущественно доменных.

Шлакоситаллы обладают высокой прочностью на сжатие (до 500 МПа). Они прочнее, чем каменное литье, кислотоупорная керамика, фарфор и некоторые природные камни. Их прочность на изгиб близка к прочности чугуна, хотя они вдвое легче. Им присуще высокое сопротивление истиранию, которое превышает аналогичный показатель каменного литья в 4-8 раз, гранита и мрамора в 20-30 и фарфора в 35 раз. Эти материалы тепло- и морозостойки, устойчивы к воздействию кислот и щелочей, имеют низкий коэффициент термического расширения.

Известны технологические схемы производства шлакоситаллов с использованием гранулированных и жидких шлаков, из которых преимущественное развитие получила в основном первая.

Шихта включает обычно до 65% доменного шлака, 35-40% кварцевого песка, а также центры направленной кристаллизации (нуклеаторы) — сульфат натрия, кремнефтористый натрий, оксиды и сульфиды хрома, титана, марганца, железа и т.п. Она плавится в ванной печи непрерывного действия, полученная стекломасса поступает на передел.

Изделия из ситаллов формуют методами вытягивания и прокатки, прессования и литья под давлением. Из них изготавливают трубы (диам. 30-100 мм), плоские и волнистые кровельные материалы, защитную облицовку ограждающих конструкций, находящихся в агрессивных средах, химически стойкие полы в промышленных зданиях, санитарно-технические изделия, химическую аппаратуру и т.д.

#### 6.4.4. Литые изделия

На эти цели используют доменные, а также огненно-жидкие никелевые шлаки, получая брусчатку, шлаковые и металло-шлаковые трубы, плиты, детали к трубопроводам и т.д.

*Брусчатку* для дорожного строительства изготавливают полигонным способом. В литейную яму устанавливают разборные металлические формы из листового железа толщиной 3-5 мм. Дно форм засыпают измельченным шлаком, а верх закрывают пластинами с пригрузами во избежание их смещения. Между ними оставляют зазоры в 10-15 мм для заливки шлакового расплава. Формы заполняют так, чтобы над ними образовался теплоизоляционный слой в 10-15 см. Они могут быть установлены в несколько ярусов. Охлаждение отливки до 80-30°C продолжается 3-5 сут. Отжиг изделий достигается за счет теплоты покровного слоя. Обычные размеры брусчатки 160×160×120 и 120×120×180мм, масса соответственно 8 и 6 кг. Другие ее показатели: плотность 2000-2500 кг/м<sup>3</sup>, предел прочности на сжатие в сухом состоянии 70-120 МПа, водопоглощение 2%, истираемость 0,15-0,25 г/см<sup>2</sup>, морозостойкость 50-150 циклов.

*Литые шлаковые трубы* получают центробежным методом и намораживанием.

*При центробежном способе* шлаковый расплав заливают во вращающуюся трубу-изложницу. Под действием центробежных сил частицы отбрасываются к ее стенкам и затвердевают. При отливке другой разновидности труб (металло-шлаковых) во вращающуюся с частотой 500-600 мин<sup>-1</sup> изложницу поочередно заливают чугун и шлак. Шлак, имеющий меньшую, чем чугун, усадку, обжимается им. Такая отливка не нуждается в термической обработке.

Металло-шлаковые трубы и элементы трубопроводов предназначены для транспортировки абразивных материалов на горно-обогатительных фабриках, тепловых электростанциях, угольных шахтах, рудниках и др.

*По способу намораживания* шлак заливают в холодный металлический кожух. При контакте с ним температура шлака резко снижается,

он затвердевает, образуя прочный слой на металле. Затем изделия подвергают термической обработке. Таким способом можно получать фасонные изделия сложной конфигурации (колена, отводы и т.п.).

*Изготовление плит* производится заливкой шлака в разъемные металлические формы с выдержкой его в них 1-3 мин и последующей кристаллизацией в течение 20-30 мин при 900-1000°C отжигом. Размер получаемых изделий от 250×250×20 до 700×500×100 мм. Их используют взамен стальных плит при транспортировании агломерата, для устройства полов промышленных зданий (*Вторичные...* 1986).

## **6.5. Использование шлаков в металлургических переделах**

Шлаки не только сырье для изготовления разнообразной продукции строительного назначения, отгружаемой сторонним организациям. Они и выделяемая из них металлическая фракция в ряде случаев используются как источник извлечения целевого элемента. Для шлаков цветной металлургии эта проблема рассмотрена в предыдущей главе. Отметим ее состояние применительно к шлакам черной металлургии, точнее — к сталеплавильным. Доменные шлаки вследствие незначительного содержания в них железа в металлургических переделах не используются.

В качестве оборотных чаще всего бывают востребованы мартеновские и конвертерные шлаки. Они содержат значительные (6-20%) количества оксидов железа (табл. 6.1), до 12% металлических включений, высокую (до 3,5) основность. Один из способов переработки заключается в их применении как железосодержащего сырья и флюса в основных металлургических переделах: при агломерации, в доменной плавке, сталеплавильных печах, вагранках и др.

Сталеплавильные шлаки в агломерационной шихте используются в зарубежных странах. Так, на заводе «Явата» (Япония) в 1 т агломерационной шихты вводили до 30 кг мартеновского шлака. Однако, во избежание прироста содержания фосфора или хрома в чугуна, максимальная добавка шлака, по данным завода, составляла 13 кг/т чугуна. На заводе «Новая Гута» (Чехия) на 1 т агломерата добавляют 50 кг сталеплавильного шлака. В США мартеновские шлаки вводят в аглошихту совместно с другими отходами металлургического производства. Перемешивание и увлажнение шихты производят в барабанном смесителе, а спекание — на агломашине. Готовый спек дробят до фракции 40 мм и после грохочения используют в шихте доменных печей. Производительность установки 860 тыс. т/год. В агломерацию поступает шлак фракции 6 мм, что увеличивает газопроницаемость спекаемого слоя.

Сталеплавильные шлаки в шихте доменных печей применяет ряд зарубежных и отечественных предприятий. Уровень их утилизации зависит от вида шихты, марок выплавляемых сталей и химического состава шлаков. Во Франции он равен 100-250 тыс. т/год для одного завода, в США — 124 кг/т шлака (завод в Белфонте) и т.д. По опыту Аргентины, введение в печи до 100 кг/т чугуна шлаков, содержащих 25% FeO и 40% CaO, снижает стоимость шихты на 9,3% (Вторичные... 1986 г.). Шлаки такого состава выполняют роль железифлюса при доменной плавке.

На металлургическом заводе им. Серова опробовано применение мартеновского шлака (основность 2,0-3,4) для комплексного рафинирования чугуна. Шлак в количестве 2-4 т выпускали в горячий чугуновозный ковш. Затем туда же с высоты около 3 м заливали 35-40 т чугуна. В результате этого достигнута десульфурация на 36% и обескремнивание на 25%, на 45-56% восстанавливался марганец шлака, за счет физического тепла последнего на 35°C повысилась температура чугуна.

В Японии на заводе «Вакаяма» конвертерные шлаки после дробления и отмагничивания корольков металла вводят в сталеплавильные печи при расходе 25 кг/т целевого продукта. Мероприятие позволяет экономить известь (10 кг/т стали), улучшить условия шлакообразования, дефосфорации, уменьшить с 4 до 0,2% количество свободного CaO в шлаке, исключить применение плавикового шпата CaF<sub>2</sub>.

На Чусовском металлургическом заводе из конвертерных шлаков производят пентаоксид ванадия.

На Златоустовском металлургическом заводе при выплавке хромосодержащей мартеновской стали в ванну печи подается отработанный электропечной шлак производства стали X18H10T с содержанием 15-30% хрома. Последний извлекается без ухудшения технологического процесса плавки. За счет восстановления хрома из шлака и уменьшения его угара расход феррохрома снижается на 3-3,5 кг в расчете на 1 т стали.

Для улучшения шлакообразования кислые мартеновские шлаки подаются в завалку кислой печи в количестве 3% от массы металлической шихты при выплавке шарикоподшипниковой стали и 0,5-1% при получении легированной стали для поковок ответственного назначения.

Высокоосновные конвертерные шлаки используют как десульфуратор при внепечной обработке стали.

На ряде металлургических и машиностроительных предприятий сталеплавильные шлаки применяют в качестве флюсов в вагранках. При этом повышается жидкоподвижность шлаков и восстанавливается находящееся в них железо, уменьшаются потери чугуна и содержание серы в нем. Переработка сталеплавильных шлаков в вагранках дает и другие преимущества: вследствие улучшения теплового баланса плавки

температура чугуна и шлака повышается на 20-40°C, при этом последний легко удаляется и обрабатывается; устраняется образование настелей над фурмами и тем самым обеспечивается ровный ход плавки, а также облегчается ремонт вагранки.

Наиболее пригоден для плавки в вагранке шлак крупностью 30-150 мм, содержащий %: не менее 45 CaO+MgO, не более 25 SiO<sub>2</sub>, 10-20 FeO, 3-9 MnO. Оптимальный расход добавки составляет около 4% массы металлозавалки.

Отметим, что некоторые виды шлаков в металлургическом производстве могут использоваться не только для извлечения целевого металла и улучшения отдельных параметров плавки, но и как компоненты вяжущих композиций. Так, на Череповецком металлургическом заводе саморассыпающиеся электротепные шлаки применяют в качестве отвердителя в производстве монолитных футеровок сталеразливочных ковшей фасоннолитейного цеха, крышек промежуточных ковшей машин непрерывного литья заготовок и нагревательных колодцев, тиглей индукционных печей. Стоимость этих футеровок ниже, чем изготовленных из обычных огнеупорных материалов.

## 6.6. Получение вяжущих

Производство вяжущих — наиболее перспективное направление использования шлаков. Здесь можно выделить получение нескольких основных типов продукции: вяжущие портландцементного типа (собственно портландцемент, шлакопортландцемент, шлаковый цемент), шлакощелочные и плавленые. Приоритет в разработке этих продуктов и их промышленной реализации принадлежит специалистам бывшего СССР и России. На эти цели используется более 75% общего количества получаемых в стране доменных гранулированных шлаков.

### 6.6.1. Портландцемент и его разновидности

Традиционными сырьевыми материалами для производства портландцементного клинкера, основного (65-100% по массе) компонента портландцемента, служат, %: 70-75 известняка, 20-25 глины, 3-5 железосодержащих добавок.

Использование доменного шлака в качестве сырьевого компонента при производстве клинкера позволяет: заменить глину, т.е. сократить мощности карьеров по ее добыче; снизить удельный расход известняка в ~1,5 раза и, соответственно, мощности предприятий по его разработке; уменьшить влажность сырьевой смеси на 5-10%. Снижение влаж-

ности и расхода известняка элиминирует тепловые затраты на обжиг клинкера. В частности, при введении в шихту обжига 30% шлака энергозатраты на получение клинкера снижаются более чем на 20%.

*Шлакопортландцемент* является продуктом совместного или раздельного помола портландцементного клинкера, гранулированного доменного шлака и гипса. Шлак в готовом продукте составляет 30-70%, гипс — до 5%. Допускается также замена части шлака (не более 15%) гидравлическими добавками, т.е. веществами, способными к взаимодействию с водой с некоторым набором прочности. При содержании шлака в смеси более 70% получают шлаковый цемент.

Экономическая эффективность применения доменного шлака в производстве шлакопортландцемента значительна: последний на 40-50% дешевле портландцемента.

Цементная промышленность постоянно ощущает острый дефицит доменных гранулированных шлаков и железосодержащих добавок. Это стимулирует работы по использованию мареновских, конвертерных, ферросплавных и других металлургических шлаков. В частности, обезжележенный методом флотации отвальный шлак медной отражательной плавки на штейн с 1995 г. применяется на Сухоложском цементном заводе в количестве 3,5-4% взамен ~2,5% пиритных огарков. При этом свойства клинкера остались без изменения, производительность печи по его обжигу увеличилась более чем на 2%, расход топлива сократился примерно на 4%. Внедрение нового сырьевого компонента не потребовало изменения технологии или оборудования (Новый...).

*Шлаковый цемент* обычно получают, используя в качестве активатора твердения известь. Его производство может быть организовано непосредственно на металлургическом предприятии. Такая технология внедрена, например, на Магнитогорском металлургическом комбинате. Состав вяжущего, %: 15 извести, 85 гранулированного доменного шлака, 3-5 гипса. Его прочность на сжатие 145 кг/см<sup>2</sup>, на изгиб 60 кг/см<sup>2</sup> (Производство...).

Следует отметить, что интерес к шлаковым цементам, история которых ведет отсчет с 1863 г., резко возрос в последние десятилетия 20 в. в связи с работами проф. В.Д. Глуховского и его сотрудников по созданию нового вида шлаковых цемента — шлакощелочных вяжущих.

## 6.6.2. Шлакощелочные

Немодифицированные металлургические шлаки обладают весьма низкими вяжущими свойствами даже после их тонкого измельчения (до 5-8% остатка на сите 0,08 мм, или до удельной поверхности

300-350 м<sup>2</sup>/кг по прибору ПСХ-4). Однако исследования В.Д.Глуховского с сотрудниками показали, что вяжущие свойства шлаков резко возрастают при введении активаторов твердения, в качестве которых могут быть использованы щелочи (натриевая и калиевая), сода, поташ, жидкое стекло и другие добавки. Новый тип вяжущих получил название шлакощелочных и нашел применение в промышленности при производстве высокомарочных вяжущих композиций (цементов) на основе доменных гранулированных шлаков.

Расход активирующих добавок составляет 5-10% массы шлака. В этом качестве, помимо названных выше, пригоден ряд щелочных отходов промышленных производств, например содо-сульфатные и содо-поташные смеси. Прочность на сжатие ШЩВ может достигать 100-120 МПа.

ШЩВ имеют неоспоримые экономические преимущества в сравнении со стандартным вяжущим общестроительного назначения (портландцементом), производимым обжигом цементной сырьевой смеси при температуре около 1450°C. Получаемые размолотом шлака с введением активаторов твердения, они позволяют снизить: себестоимость в 1,7-2,9 раза, расход условного топлива в 3-5 раз, электроэнергию в 2 раза, приведенные затраты в 1,9-2,5 раза (Глуховский...).

В ряде работ показана возможность получения ШЩВ не только на основе доменных, но и других металлургических шлаков: сталеплавильных, цветной металлургии (медных, никелевых, свинцовой плавки), ваграночных и др. В частности, при выпуске на Джизакском комбинате строительных материалов опытно-промышленной партии ШЩВ на электротермофосфорном шлаке при использовании в качестве щелочного компонента дисиликата и метасиликата натрия была получена марка цемента, равная 1000-1200 (Глуховский...).

### 6.6.3. Плавленные цементы

Наряду с традиционными способами производства цемента спеканием сырьевой смеси во вращающейся печи при 1400-1450°C известны технологии его получения при более высоких температурах, в расплаве. При его остывании и измельчении образуется продукт, обладающий вяжущими свойствами. Эти технологии так называемых плавленных цементов являются наиболее интенсивными методами производства.

Некоторые из предложенных способов получения портландцементного клинкера методом плавления опробованы в полупромышленных и промышленных условиях: в доменной (Германия и СССР) и электродуговой печи (Швеция и СССР), конвертере и циклонной плавильной

камере (СССР), в плазменной печи (США). В настоящее время из этой серии работ в России реализовано производство клинкера глиноземистого цемента из высокоглиноземистых доменных шлаков плавки на чугун в условиях Пашийского цементно-металлургического и Алапаевского металлургического заводов. Температурные интервалы этих и обычных доменных шлаков не слишком отличаются. Плавленый электропечной цемент, один из наиболее высококачественных в мире, производит французская фирма «Lafarge».

Для корректировки состава шлаков с целью снижения температуры плавления цемента предложен ряд веществ, например стекло, пемза, оксиды металлов (железа, кальция, магния, титана), борная кислота, доменный шлак, угольная зола, битый кирпич, красная глина, гранулированная цементная смесь и др. Предлагается также вести плавку на алинитовый клинкер (температура плавления 1400-1500°C).

Фирма «Lafarge Fondu International» (Франция) совместно с французским институтом железа и стали разработала метод «Camelux» одновременного производства шлакового цемента и выплавки стали в кислородном конвертере. С этой целью в конвертер добавляется шихта, содержащая оксиды кальция, магния, железа и алюминия. Указывается, что достоинством получаемого шлакового цемента является его пригодность для использования в промышленности строительных материалов без предварительной грануляции (George...).

Особенно перспективно получение клинкера в электродуговых печах, позволяющих легко достичь высоких температур и строго выдерживать их. По японским данным, в этом случае при кооперации металлургического и цементного производств срок окупаемости капитальных вложений составляет 5 лет. Недостатком электропечного производства плавленого цемента является значительный расход электроэнергии, достигающий 1000 кВт·ч/т готового продукта.

В целом использование так называемых огненно-жидких шлаков для получения цементного клинкера позволяет в сравнении с традиционной технологией сократить в 2-5 раз расход условного топлива, что делает экономически оправданным удельные капитальные затраты в 1,7-2 раза более высокие, чем по сухому способу производства традиционного портландцемента (*Шапкарин...*).

Тем не менее, хотя первые работы по получению плавленых цементов были выполнены в Германии еще в 1892-1893 гг. (В.Михаэлис), масштабы реализации этого направления пока недостаточны.

## 6.7. Изготовление бетонных и других изделий

*Бетоны* — искусственные каменные материалы, получаемые при затвердевании взятой в определенной пропорции тщательно перемешанной и уплотненной смеси из вяжущего, воды, мелкого (5-0,14 мм) и крупного (150-5мм) заполнителей. Использование последних исключает большую усадку цементного камня, снижает расход вяжущего, стоимость бетона. В их качестве применяют преимущественно природные минеральные породы, а также отходы производства.

При получении бетона и изделий из него металлургические шлаки пригодны в качестве основного компонента бесцементных вяжущих, а также как крупный и мелкий заполнители.

Для изготовления бесцементных бетонов наиболее подходят доменные и близкие к ним по составу и свойствам ваграночные шлаки. Вследствие острого дефицита первых большее применение получили ваграночные шлаки. Приведем примеры реализации подобных технологий.

Хорошо освоено производство силикатного бетона на основе ваграночного шлака. В частности, на Дзержинском заводе бесцементных дорожных плит (Нижегородская обл.) в качестве вяжущего использовали известково-шлаковую смесь, которую готовили совместным помолом ваграночного шлака, гашеной извести и кварцевого песка. В качестве активирующей добавки вводили гипсовый камень или гипс. Как заполнитель бетона применяли речной песок с модулем крупности 1,5-1,8. Бетонная смесь состояла из одной части известково-шлакового вяжущего и трех частей песка.

Оптимальные составы бесцементного вяжущего автоклавного синтеза на основе гранулированного ваграночного шлака имели активность 60-80 МПа, предел прочности при изгибе составил 14 МПа.

Результаты испытаний бетона на основе этого вяжущего показали, что он характеризуется прочностью 40-50 МПа, средней плотностью 2000-2200 кг/м<sup>3</sup>, выдерживает до 300 циклов попеременного замораживания и оттаивания в 5%-м растворе хлорида натрия по ГОСТ 10060-87.

Плиты формовали в групповой металлической форме размером 6,0x1,5 м с применением основного технологического оборудования, используемого в производстве обычного железобетона. Затем их запаривали в автоклаве при 175°С в течение 12 ч.

Прочность бетона в дорожных плитах в зависимости от тонкости помола и расхода вяжущего изменялась от 26 до 50 МПа. Призмечная прочность бетона превышала требования, регламентированные СНиП 2.03.02-86, в 1,4-1,8 раза. Испытания плит на прочность и

трещиностойкость под контрольными нагрузками показали, что изделия удовлетворяют проектным требованиям.

Использование этих бетонов для сборных железобетонных конструкций позволяет, кроме решения экологической задачи, высвободить для других нужд до 350 кг портландцемента, 0,8-0,9 м<sup>3</sup> щебня или гравия на каждом кубометре бетона.

На организацию производства такого вяжущего требуется капитальных вложений вдвое меньших, чем для портландцемента, при себестоимости примерно в 1,5 раза более низкой.

Известен опыт применения молотого гранулированного ваграночного шлака Харьковского тракторного завода для производства ячеистого бетона с частичной заменой им цемента и молотого кварцевого песка, а также ваграночного шлака Нижнетагильского металлургического комбината для наружной отделки стеновых панелей.

Серия работ по использованию вяжущих на основе гранулированных ваграночных шлаков Синарского трубного завода и извести выполнена автором применительно к безобжиговому окускованию шламов Синарского трубного завода и осадков производственных сточных вод. Она показала возможность получения безобжиговых окатышей, удовлетворяющих различным требованиям: как сырья для доменного производства при окусковании шламов и как продукта, в котором в значительной степени связаны токсичные вещества осадков, и поэтому пригодного для безопасного захоронения. Для упрочнения окускованного материала использованы методы нормального и ускоренного твердения (разд. 4.1).

Широкое применение в производстве бетонов находит также шлакопортландцемент.

Вяжущие свойства сталеплавильных шлаков менее выражены, чем ваграночных и доменных, поэтому работ по их утилизации значительно меньше. Однако и в этой части известно использование мартеновских шлаков как одного из компонентов вяжущего при изготовлении шлакоблоков и твердеющей закладки. В качестве последней пригодны также гранулированные доменные шлаки.

Утилизация шлаков в качестве крупного и мелкого заполнителей бетона тоже хорошо известна.

Так, в зарубежной практике дробленые негранулированные доменные шлаки практикуют в качестве мелкого заполнителя в жаростойких бетонах на основе глиноземистого цемента. Этот шлакобетон имеет плотность 2080-2320 кг/м<sup>3</sup>, т.е. относится к числу тяжелых, обладает высоким сопротивлением к истиранию. Его применяют для изготовления элементов футеровки с максимальной температурой нагреваемой поверхности 800-1000°С.

При использовании в качестве заполнителей шлаковой пемзы получают легкие жаростойкие бетоны на глиноземистом цементе, имеющие среднюю плотность 1440-1600 кг/м<sup>3</sup>. Ее же применяют для изготовления легких бетонов с низкой теплопроводностью. Более 83% их расходуется на наружные стеновые панели и 17% — на внутренние.

Гранулированные шлаки широко вовлекают для частичной (30-40%) замены природного песка в составе мелкозернистых бетонов до марок В 30 включительно, при изготовлении тонкостенных железобетонных и армоцементных конструкций и шлакоблоков.

Щебень из доменных и сталеплавильных шлаков является эффективным крупным заполнителем для бетонов, так как их механическая прочность на 70-80% выше, чем естественных, достигая 50-100 МПа. Кроме того, более интенсивное взаимодействие на границе шлакового щебня с цементными фазами снижает расход вяжущего на ~10% по сравнению с использованием природного, например гранитного, щебня.

Сталеплавильные шлаки, как показывает опыт США и Великобритании, весьма эффективны при введении в асфальтобетоны, сообщая им повышенное сопротивление ударным нагрузкам в сравнении с природными минеральными наполнителями и хорошую текучесть.

Помимо бетонов, металлургические шлаки нашли применение при изготовлении других изделий. Они выполняют роль отощителей при производстве обожженного и являются компонентом вяжущего при получении силикатного кирпича, служат высокоэффективным плавнем в составе керамических масс при выпуске облицовочных плиток, используются при варке различных видов стекол и т.п. В меньших объемах шлаки применяют для изготовления продуктов нестроительного назначения: абразивных материалов для струйной обработки поверхностей; зернистых засыпок для фильтров; наполнителей и пигментов для шпатлевок; красок, мастик; линолеума и т.д.

## 6.8. Применение в сельском хозяйстве

В состав металлургических шлаков входит ряд компонентов, делающих их полезными для использования в сельском хозяйстве. В частности, из сталеплавильных шлаков уже в течение некоторого времени производят шлако-известковые и шлакофосфорные удобрения.

Пригодность сталеплавильного шлака к применению в качестве удобрения объясняется тем обстоятельством, что он содержит значительное количество оксида кальция при относительно меньшей доле оксида кремния. Это делает привлекательным утилизацию шлака как материала для известкования кислых почв взамен извести. Наличие в

нем марганца, железа, кремния, алюминия и других элементов повышает его ценность в сравнении с известью, так как эти соединения в качестве микроэлементов необходимы для развития растений.

Пионером в производстве шлако-известковой муки является завод «Амурсталь». На нем перерабатываются мартеновские шлаки, характерные для большинства предприятий страны. Установка пущена в эксплуатацию в 1964 г. Ее производительность 120 тыс. т/год муки с извлечением 5 тыс. т скрапа и магнитного продукта.

В помольное отделение подаются куски шлака менее 200 мм, из которых магнитной шайбой выбран металл. Размол осуществляется в две стадии: в стержневой мельнице грубого помола до фракции 30-0 мм и в шаровой мельнице тонкого помола до фракции 0,8-0 мм. По ходу технологического цикла производится выделение металла железотделителями и барабанными сепараторами.

Шлаковая мука завода «Амурсталь» отвечает требованиям ТУ 14-11-117-80 на шлаки сталеплавильные для известкования кислых почв. Они предусматривают содержание (CaO+MgO) не менее 43%, влажность 2%, максимальный размер зерна не более 2 мм, фракцию -0,5 мм 90%, а менее 0,25 мм — 70%. Коэффициент замены известковой муки сталеплавильным шлаком равен 0,94.

Установлено, что мартеновский шлак улучшает микрофлору почвы, увеличивая в ней содержание микроорганизмов, полезных для жизнедеятельности растений, является хорошим компонентом в органоминеральных компостах; повышает качество продуктов и содержание белковых веществ в сене и зерне, а также сахара и витаминов; уменьшает заболеваемость растений. Например, поражение свеклы пятнистостью снижается на 40%, а повреждение корнем — на 30% при 100% поражаемости на контрольном поле.

Наибольший эффект для повышения урожая пшеницы дает совместное внесение извести, магния, фосфора и марганца. Почти такие же прибавки получены и от внесения одного шлака.

Имеющиеся данные показывают, что молотый шлак целесообразно использовать для компостирования с торфом. При этом повышается урожай и содержание сахара в корнях сахарной свеклы.

Электросталеплавильные и ферросплавные шлаки высокой основности, содержащие оксид кальция до 52% и оксид магния до 10-12%, также применяются в качестве известковых удобрений. При остывании на воздухе в результате силикатного распада они превращаются в тонкий порошок и вносятся в почву без помола.

По данным Пермского сельскохозяйственного института, внесение в почву 2 т/га основных шлаков электроплавки дает возможность получить прибавку урожая клеверо-тимофеечного сена больше, чем от

20 т/га навоза, а использование шлака вместе с навозом дополнительно увеличивает прибавку урожая до 25%.

Коэффициент замены известковой муки ферросплавным шлаком составляет 0,98.

Другой тип шлаков, применяемый в сельском хозяйстве, фосфатшлаки, получают при переделе фосфористых чугунов на сталь в мартеновских печах и конвертерах. Они являются фосфорным удобрением типа суперфосфата. Впервые в этом качестве начали использовать шлаки комбината «Азовсталь», содержащие 10-12%  $P_2O_5$ .

На комбинате в отделение переработки поступает отсепарированный кусковый шлак размером 150-200 мм. Первичная его дезинтеграция осуществляется в шаровой мельнице. Полученная фракция 25 мм отделяется и тарельчатым питателем подается в мельницу тонкого помола, работающую в замкнутом цикле с воздушным сепаратором. Частицы крупностью менее 2 мм попадают в циклон, из которого подаются в силосный склад, а из него — в бункера упаковочных машин. Коэффициент замены шлаком суперфосфата равен 0,80.

Заканчивая рассмотрение проблемы утилизации отвальных металлургических шлаков в народном хозяйстве, следует отметить, что практически все виды продукции из них успешно конкурируют с природными материалами. В частности, экономия приведенных затрат по сравнению с традиционным природным сырьем (в скобках) при изготовлении аналогичной продукции из шлаков составляла, %: граншлак — 15,5 (клинкер); пемза — 2,3 (керамзит); щебень литой — 2,6 (щебень гранитный); щебень из коржей — 1,1 (щебень из осадочных пород); шлаковата из расплава — 1,7 (минвата на карбонатном сырье); фосфатшлак — 0,5 (суперфосфат). Лишь производство шлакоизвестковой муки дало увеличение приведенных затрат примерно на 4% в сравнении с известняковой мукой (*Вторичные...* 1986 г.). Однако известно, что расходы на применение металлургических шлаков почти в 10 раз ниже по сравнению с последней (Аканова).