

УДК 691.5

ВПЛИВ ФОСФОГІПСУ НА АКТИВНІСТЬ ШЛАКОВОГО В'ЯЖУЧОГО

Д-р техн. наук В. І. Вінниченко, канд. техн. наук В. О. Буцький,
д-р техн. наук Т. О. Костюк (ХНУБА), д-р техн. наук А. А. Пługін (УкрДУЗТ),
інж. Д. Браїцев («AUMUND Fördertechnik GmbH», Німеччина)

ВЛИЯНИЕ ФОСФОГИПСА НА АКТИВНОСТЬ ШЛАКОВОГО ВЯЖУЩЕГО

Д-р техн. наук В. И. Винниченко, канд. техн. наук В. А. Буцкий,
д-р техн. наук Т. А. Костюк (ХНУСА), д-р техн. наук А. А. Пługин (УкрГУЖТ),
инж. Д. Браїцев («AUMUND Fördertechnik GmbH», Германия)

EFFECT OF PHOSPHOGYPSUS TO THE SLAG BINDER ACTIVITY

DSc V. I. Vinnichenko, PhD V. O. Butskii, DSc T. O. Kostiuk,
DSc A. A. Plugin, D. Braitsev

Показано екологічну проблему утилізації металургійних шлаків. У результаті аналітичного огляду літературних джерел встановлено різновиди й тоннаж наявних в Україні шлаків, їх хімічний склад, дані про гідралічну активність шлаків різного виду. Визначено, що навіть найбільш активні шлаки самостійно не твердіють і потребують активації. Запропоновано утилізувати шлаки шляхом виробництва стінових штучних виробів, активацію здійснювати сполученням механічної активації пресуванням і хімічної – добавкою фосфогіпсу. Встановлено залежності фізико-механічних властивостей пресованого каменю від виду шлаку і кількості добавки фосфогіпсу.

Ключові слова: шлак, фосфогіпс, міцність на стиск, пресування.

Показана экологическая проблема утилизации металлургических шлаков. В результате аналитического обзора литературных источников установлены разновидности и тоннаж имеющихся в Украине шлаков, их химический состав, данные о гидравлической активности шлаков разного вида. Установлено, что даже наиболее активные шлаки самостоятельно не твердеют и требуют активации. Предложено утилизировать шлаки путем производства стеновых штучных изделий, активацию осуществлять сочетанием механической активации прессованием и химической – добавкой фосфогипса. Установлены зависимости физико-механических свойств прессованного камня от вида шлака и количества добавки фосфогипса.

Ключевые слова: шлак, фосфогипс, прочность на сжатие, прессование.

The ecological problem of utilization of metallurgical slags is shown. As a result of the analytical review of literature sources, there are varieties and tonnage of slags in Ukraine, their chemical composition, data on the hydraulic activity of slags of various types. The most active are granulated slags, which contain the largest amount of glass phase. The waste crystallized slags are the least active. It has been established that even the most active slag does not harden independently and requires activation. It is proposed to utilize slags by producing walled piece products, activation is carried out by a combination of mechanical activation by pressing and chemical additive of phosphogypsum. Experimental studies were carried out for the slags of the Dnieper Metallurgical Combine and phosphogypsum from the dumps in Kamensk. As a result of electron microscopic studies, it is established that the slag dross is partially hydrated, which further

reduces their activity. Dependences of the physical-mechanical properties of the pressed stone on the type of slag and the amount of the phosphogypsum additive are established. The addition of 2.5 % phosphogypsum ensured a compression strength of 20 MPa sufficient for walled piece products.

Keywords: Slag, phosphogypsum, compressive strength, compression.

Вступ. За запасами основних видів корисних копалин на душу населення Україна посідає одне з перших місць у Європі [1]. Негативні наслідки їх переробки — забруднення земель, повітря й води, складування відходів на значних площах. Земна кора на 86,5 % складається із силікатів [2], тому значну частину мінеральних відходів і побічних продуктів становлять переважно кремнезем, силікати й алюмосилікати кальцію та магнію. За масштабами негативного впливу на навколишнє середовище чорна металургія стоїть на четвертому місці серед галузей промисловості. У 2000 р. Європейською конференцією зі шлаків в Дюссельдорфі була заснована загальноєвропейська асоціація шлаків «Єврошлак», ядром якої став німецький дослідний інститут металургійних шлаків [3].

Ефективність діяльності цієї структури характеризується тим, що в країнах Євросоюзу утилізуються практично всі доменні шлаки і 75 % сталеплавильних. На жаль, в Україні проблеми утилізації шлаків, крім доменних гранульованих основних, практично не вирішуються — на початок 2004 року загальна кількість накопичених шлаків на металургійних підприємствах склала близько 190 млн т. Отже, утилізація шлаків в Україні залишається дуже актуальним завданням.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У загальному балансі шлаків на першому місці за кількістю стоять доменні. Хімічний склад доменних шлаків подано в основному чотирма оксидами: CaO (29...30 %), MgO (0...18 %), Al₂O₃ (5...23 %), SiO₂ (30...40 %). У невеликій кількості в них містяться оксиди заліза (0,2...0,6 %) і марганцю (0,3...1 %), сірка (0,5...3,1 %) [3, 4]. Ці оксиди утворюють до

сорока подвійних і потрійних сполук, основними з яких є силікати, алюмосилікати, алюмінати, алюмоферити.

Практично в усіх металургійних шлаках крім продуктів кристалізації в тій або іншій мірі міститься скляна фаза. У відвальних повільно охолоджених основних шлаках кількість скла незначна, а у гранульованих доменних — досягає 98 %. Скло є термодинамічно нестійкою фазою і значною мірою визначає хімічну активність шлаків. Шлакове скло взаємодіє з водою значно інтенсивніше, ніж кристали шлакових мінералів. Тому відвальні шлаки придатні переважно для відсіпання дорожніх та інших основ, як заповнювачі для цементних і асфальтових бетонів [5-7], хоча дослідження з їх застосування у складі в'язучих проводяться і цемента з такими шлаками патентуються [8].

У складі в'язучих речовин застосовують переважно доменні гранульовані шлаки, проте їх активності для самостійного твердіння у нормальних умовах не вистачає і вони потребують активації. Прикладом механічної активації є пресування виробів із напівсухих сумішей, проте тільки за рахунок пресування без добавок міцність, достатня для виготовлення штучних виробів, досягається за дуже високих економічно недоцільних значень тиску пресування [9]. Прикладом хімічної активації є шлакопортландцемент, який містить до 80 % шлаку, а 20 % клінкеру є активатором за рахунок виділення в результаті гідратації гідроксиду кальцію [10, 11]. Дуже ефективною є лужна активація шлаків, яка реалізується у шлаколужних в'язучих і бетонах [12-16]. Шлаколужні в'язучі і бетони характеризуються високими показниками міцності та стійкості в

багатьох умовах експлуатації [17, 18], проте застосовувані для них активатори – натрієве рідке скло, гідроксид натрію – є дорогими, що стримує їх застосування у рядових будівельних матеріалах. Ще у середині ХХ століття П. П. Будніков довів можливість застосування сульфату кальцію як активатора твердіння шлаків [19]. Вважаємо, що раціональне сполучення пресування з добавкою гіпсу, зокрема фосфогіпсу (також відходу), дасть змогу отримувати стінові штучні вироби.

Мета дослідження – визначення можливості отримання стінових штучних виробів шляхом пресування суміші доменного гранульованого шлаку й фосфогіпсу. Завдання дослідження: визначення залежностей фізико-механічних властивостей пресованого каменю від вмісту в суміші грану-

льованого та відвального меленого й немеленого доменного шлаку й фосфогіпсу.

Основна частина дослідження. У дослідженнях за сировину використовували такі матеріали: шлак доменний гранульований (ДГ), шлак доменний гранульований мелений (ДГм, (рис. 1)), шлак відвальний (В), шлак відвальний мелений (Вм, (рис. 2)), а також фосфогіпс з відвалів м. Кам'янськ.

Порівняльний аналіз знімків електронного мікроскопа шлаку гранульованого й відвального показав, що відвальний шлак є вже частково прогідратований. На рис. 2 на внутрішній поверхні пори (нижня частина рисунка) спостерігається вихід продуктів гідратного твердіння. Таким чином, як в'яжуче відвальний шлак буде найменш ефективним.

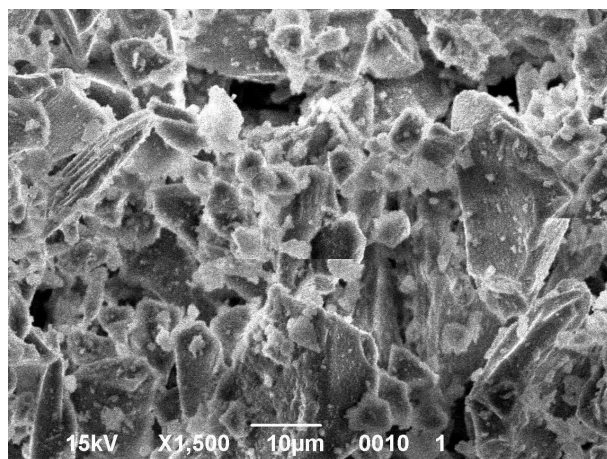
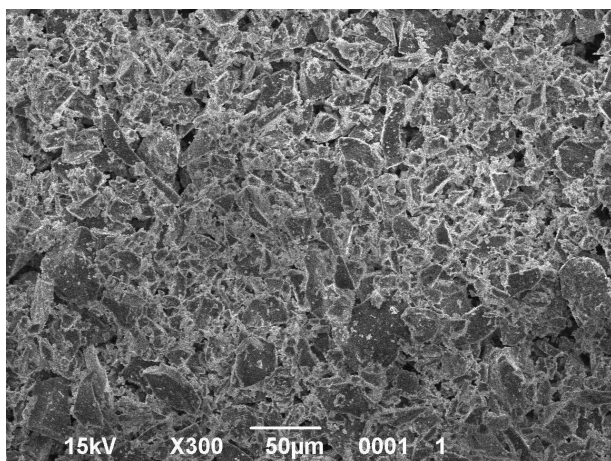


Рис. 1. Електронно-мікроскопічний знімок шлаку меленого доменного гранульованого

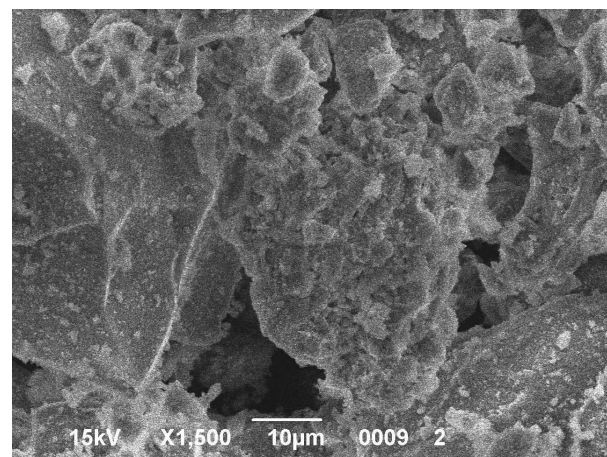
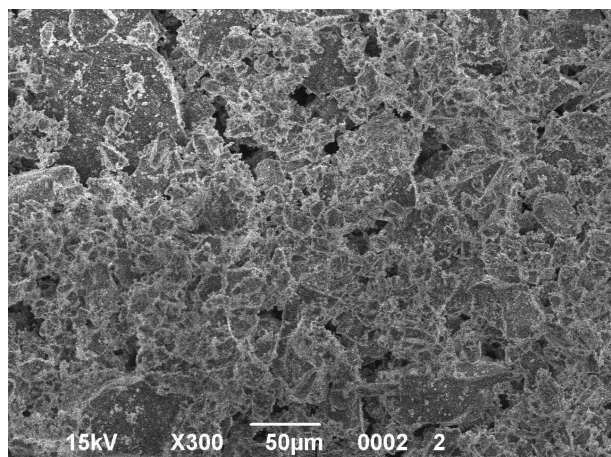


Рис. 2. Електронно-мікроскопічний знімок шлаку меленого відвального

Перший етап експериментальних досліджень було проведено із застосуванням шлаку доменного. Виходячи із власного досвіду, попередні експерименти були проведені із суміші 50/50 % ДГ/ДГМ з додаванням фосфогіпсу від 2,5 до 20 % і відповідного додавання води для нормального напівсухого формування на лабораторному гідравлічному пресі. Формування зразків проводили на лабораторному гідравлічному пресі (рис. 3, 4).

Зразки формували в прес-формі з внутрішніми розмірами 50×50 мм (рис. 5). Маса засипки сировинної суміші в прес-форму становила 135 г, тиск пресування – 25 МПа. З кожною величиною тиску пресування сформували по 5 зразків. Через наявність крупних частинок у немелених шлаках (ДГ, В), що входять до складу кожної із сумішей, ці шлаки були просіяні через сито № 5 (ГОСТ 8269.0). Склади сумішей наведені в табл. 1. Попередньо визначена вологість сировинних компонентів наведена у табл. 2.

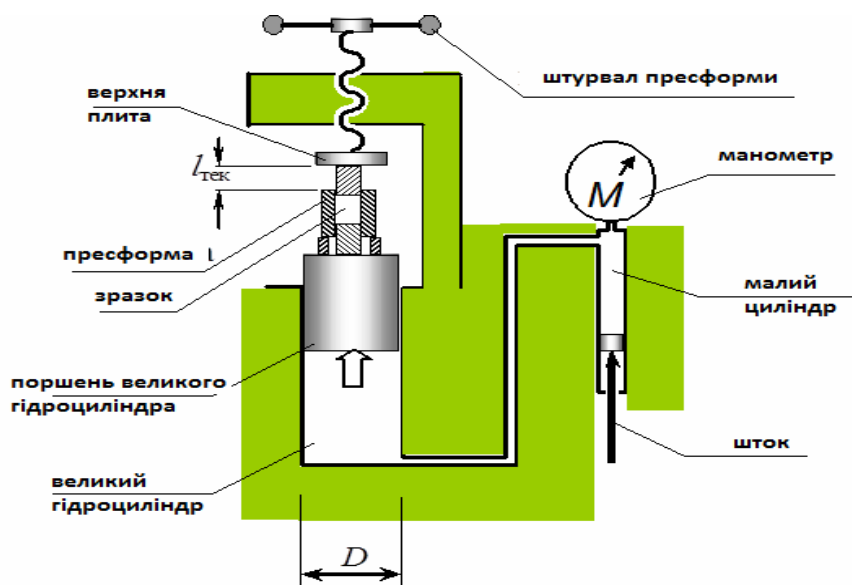


Рис. 3. Схема лабораторного гідравлічного преса



Рис. 4. Процес формування зразків



Рис. 5. Прес-форма для формування зразків

Таблиця 1

Склади сумішей для попередніх пошукових експериментів

Компоненти складу	Вміст компоненту									
	%	г	%	г	%	г	%	г	%	г
ФГ	2,4	25	4,7	50	9,5	100	14,2	150	19	200
Шлак ДГ (В)	46,4	487,5	45,2	475	42,9	450	40,5	425	38	400
Шлак ДГм (Вм)	46,4	487,5	45,2	475	42,9	450	40,5	425	38	400
Вода	4,7	50	4,7	50	4,7	50	4,7	50	4,7	50
Усього	100	1050	100	1050	100	1050	100	1050	100	1050

Таблиця 2

Результати вимірювання вологості сировинних компонентів

Компоненти	Маса після сушіння 1кг, г	Вологість, %
Шлак доменний гранульований (ДГ)	902	9,8
Шлак доменний гранульований мелений (ДГм)	974	2,6
Шлак відвальний молотий (Вм)	976	2,4
Фосфогіпс (ФГ)	878	12,2

Результати дослідження. У результаті пресування отримали щільні зразки з бічними поверхнями і гранями без дефектів (рис. 6), отже, обраного тиску пресування було достатньо для отримання якісного сирцю.

Міцність зразків на стиск визначали за допомогою того ж самого лабораторного

гідралічного преса. Міцність визначали після 14 і 28 діб нормального твердіння. Максимальна міцність зразків після 14 діб твердіння досягла 12 МПа, що орієнтовно забезпечує марку цегли 100. Результати визначення середньої щільності і міцності на стиск після 28 діб твердіння подано на рис. 7.



Рис. 6. Пресовані зразки

Обговорення результатів. Усі зразки, сформовані з відвального шлаку, навіть після 28 діб твердіння у нормальних умовах не набрали мінімальної для цегли міцності на стиск.

Міцність зразків, сформованих зі шлаку гранульованого з додаванням фос-

фогіпсу в кількості 2,5 % від маси суміші, після 28 діб досягла 20 МПа, що відповідає міцності рядової цегли. Уведення 10 % фосфогіпсу обумовило міцність, меншу на 10 %, а 15 % — зниження міцності до величин, недостатніх для забезпечення мінімальної марки цегли на стиск 100.

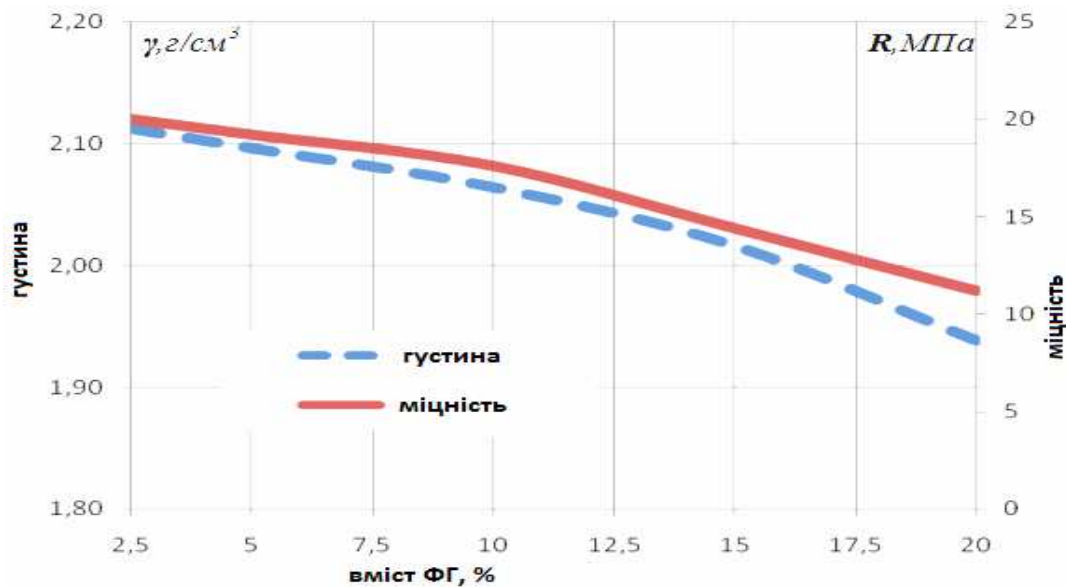


Рис. 7. Залежність міцності на стиск R і середньої густини γ пресованих сумішей від вмісту фосфогіпсу ФГ на 28 добу твердіння

Висновки з дослідження і перспективи, подальший розвиток у даному напрямку. Пресована суміш із меленого доменного гранульованого шлаку і 2,5 % фосфогіпсу як активатора твердіння

забезпечила максимальні показники щільності та міцності на стиск 20 МПа, що є достатньо для формування пресованих дрібноштучних виробів, що можуть використовуватися як стінові матеріали.

Список використаних джерел

1. Аналіз ризику стану екологічної безпеки України [Електронний ресурс] / А. Б. Качинський // Екологічна безпека України: Системний аналіз перспектив покращення. Сер. Екологічна безпека. – К.: Національний інститут стратегічних досліджень, 2001. – Ч.2. – Режим доступу: <http://old.niss.gov.ua/book/kachin/2-4.htm>.
2. Сталинский, Д. В. Основные направления по утилизации отходов металлургических предприятий [Текст] / Д. В. Сталинский, Г. М. Каненко // Экология и промышленность. – 2005. – № 4(5). – С. 10.
3. Остров, Е. И. Утилизация металлургических шлаков – резерв экономики [Электронный ресурс] / Е. И. Остров, Ю. В. Винокуров, В. И. Тихонов // ООО «Империя»: Официальный сайт. Статьи и заметки. – Режим доступа: http://empire.dnx.ru/pressa_20.html.

4. Шлаки металлургического производства – эффективное сырьё для получения сухих строительных смесей [Электронный ресурс] / Н. А. Шаповалов, Л. Х. Загороднюк, И. В. Тикунова и др. // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 1-1. – С. 167-172. – Режим доступа: <https://www.fundamental-research.ru/ru/article/view?id=30913>.
5. Основания из активных шлаков доменных отвалов [Электронный ресурс] // Стройсправка.ру: Интернет-издание. – Режим доступа: <http://stroy-spravka.ru/article/osnovaniya-iz-aktivnykh-shlakov-domennykh-otvalov>.
6. ТУ У В.2.7.03450778.096-99. Шлаки дроблені для дорожнього будівництва.
7. ДСТУ Б В.2.7-35-95. Щебінь, пісок та щебенево-піщана суміш з доменних та сталеплавильних шлаків для загальнобудівельних робіт.
8. Спосіб виготовлення радіаційно безпечного шлакопортландцементу з використанням відвального доменного шлаку [Текст]: пат. 41223 UA МПК C04B7/14(2009.01) / Е.Б. Хоботова, М.І. Уханьова, Ю.С. Калмикова; власник ХНАДУ. – № У 2008 14552; заявл. 17.12.2008; опубл. 12.05.2009; Бюл. № 9.
9. Рунова, Р. Ф. Перспективные направления использования контактно-конденсационных вяжущих [Текст] / Р. Ф. Рунова, С. Е. Максунув // Цемент. – 1990. – № 6. – С. 8-10.
10. Мчедлов-Петросян, О. П. Особенности технологии бетона и управляемого структурообразования [Текст] / О. П. Мчедлов-Петросян. – М., 1977. – С. 220-226.
11. Ушеров-Маршак, А. Шлакопортландцемент и бетон [Текст] / А. Ушеров-Маршак, З. Гергичны, Я. Малолепши. – Харків: Колорит, 2004. – 159 с.
12. Глуховский, В. Д. О синтезе кристаллических алюмосиликатов [Текст] / В. Д. Глуховский, И. Ю. Петренко, Ж. В. Скурчинская // ДАН УССР. Сер. В. – 1968. – №5. – С. 791-735.
13. Шлакощелочные и щелочно-щелочноземельные гидравлические вяжущие и бетоны [Текст] / под ред. В. Д. Глуховского. – К.: Вища школа, 1979. – 232 с.
14. Глуховский, В. Д. Исследование и внедрение в производство шлакощелочных вяжущих, бетонов и конструкций на их основе [Текст] / В. Д. Глуховский, Г. С. Ростовская. – К.: Общ. «Знание», 1989. – 180 с.
15. Shi, C. Alkali-activated Cements and Concretes / C. Shi, P.V. Krivenko, D. Roy. London, NY: Taylor and Francis Group, 2006. - 376 p.
16. Rakhimova, N.R. Compositional slag-alkaline bindings / N.R. Rakhimova, R.Z. Rakhimov // 16. Internationale Baustofftagung, Tagungsbericht, Band 1, Weimar. 2006. - P. 1171-1176.
17. Кривенко, П. В. Физико-химические основы долговечности шлакощелочного камня [Текст] / П. В. Кривенко // Цемент. – 1990. - № 11. – С. 2-5.
18. Пушкарева, Е. К. Жаростойкие материалы на основе щелочных вяжущих систем [Текст]: автореф. дисс... д-ра техн. наук / Е. К. Пушкарева. – К.: КИСИ, 1995. – 40 с.
19. Будников, П. П. Гипс, его исследование и применение [Текст] / П. П. Будников. – М.: Госстройиздат, 1943. – 374 с.

Вінниченко Варвара Іванівна, д-р техн. наук, професор кафедри механізації будівельних процесів Харківського національного університету будівництва та архітектури. Тел. +38 050 167 97 05. E-mail: vvinnichenko@ukr.net.
Буцький В'ячеслав Олександрович, канд. техн. наук, доцент кафедри механізації будівельних процесів Харківського національного університету будівництва та архітектури. Тел. +38 057 700 02 82. E-mail: nutter@ukr.net.
Костюк Тетяна Олександрівна, д-р техн. наук, професор кафедри будівельних матеріалів та виробів Харківського національного університету будівництва та архітектури. Тел. +38 057 706 20 73. E-mail: takostuk@ukr.net.

Плугін Андрій Аркадійович, д-р техн. наук, професор, зав. кафедри будівельних матеріалів конструкцій та споруд Українського державного університету залізничного транспорту. Тел. +38 057 730 10 63.

E-mail: plugin_aa@kart.edu.ua.

Брайцев Дмитро, інженер, менеджер компанії «AUMUND Fördertechnik GmbH», Німеччина.

Tel.:+49 (0) 174 343 65 03. E-Mail: braizew@aumund.de.

Varvara I. Vinnichenko, DSc, Professor of Building Process Mechanization Department, Mechanics and Technology Faculty, Kharkiv National University of Construction and Architecture. Tel. +38 050 167 97 05.

E-mail: vvinnichenko@ukr.net.

Viacheslav O. Butskii, PhD, Associate Professor of Building Process Mechanization Department, Mechanics and Technology Faculty, Kharkiv National University of Construction and Architecture. Tel. +38 057 700 02 82.

E-mail: nutter@ukr.net.

Tetiana O. Kostyuk, DSc, Professor of Building Materials and Products Department, Construction Faculty, Kharkiv National University of Construction and Architecture. Tel.: +38 057 730-10-63. E-mail: takostuk@ukr.net.

Andrii A. Plugin, DSc, Professor, Head of Building Materials and Structures Department, Construction Faculty, Ukrainian State University of Railway Transport. Tel.: +38 057 730-10-63. E-mail: plugin_aa@kart.edu.ua.

Dimitri Braizew, Area Sales Manager GUS AUMUND Fördertechnik GmbH, Saalhofer Str. 17, 47495 Rheinberg, Deutschland/Germany. Tel.:+49 (0) 174 343 65 03. E-Mail: braizew@aumund.de.

Стаття прийнята 16.08.2017 р.