

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС

## ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

## (54) СПОСІБ СТАБІЛІЗАЦІЇ ВІДВАЛЬНИХ ДОМЕННИХ ШЛАКІВ

(21) 96114279  
(22) 19.11.1996  
(24) 15.02.2001  
(46) 15.02.2001, Бюл. № 1, 2001 р.  
(72) Мусін Володимир Гаврилович  
(73) ЧЕРКАСЬКИЙ ІНЖЕНЕРНО-ТЕХНОЛОГІЧ-  
НИЙ ІНСТИТУТ  
(56) Патент Великобританії № 1182251.

(57) Способ стабилизации отвалных доменных шлаков путем введения в шлаковый расплав кремнесодержащей добавки, перемешивания шлакового расплава и последующего его охлаждения, отличающийся тем, что шлаковый расплав сливают в ковш, а затем – в отвал, в качестве кремнеземистой добавки применяют гранулированный доменный шлак, который смешивают с медленно охлажденным в отвале шлаковым расплавом в соотношении 10:90–90:10 и измельчают.

Изобретение относится к промышленности строительных материалов и может быть использовано для получения вяжущих, растворов и бетонов на их основе.

Наиболее близким аналогом, принятым за прототип, является способ получения (стабилизации доменных шлаков) строительных материалов, при котором в жидкий шлак добавляют кварцевый песок (кремнесодержащей добавки). Этот способ обладает рядом недостатков. Кварцевый песок технологически малоэффективен, так как плохо растворяется в шлаке (требует миксиризации и дополнительного расхода теплоносителя для подогрева расплава) и при остывании остатка в виде непрореагировавших включений. При этом он приемлем для раскисления (стабилизации) высокоосновных шлаков.

В основу изобретения поставлена задача разработать способ стабилизации отвалных доменных шлаков путем введения в шлаковый расплав кремнесодержащей добавки, перемешивание шлакового расплава и последующего его охлаждения, отличающейся тем, что шлаковый расплав сливают в ковш, затем – в отвал, в качестве кремнеземистой добавки применяют гранулированный доменный шлак, который смешивают с медленно охлажденным в отвале шлаковым расплавом в соотношении 10:90–90:10 и измельчают, что обеспечивает получение шлакового вяжущего максимально возможной активности.

Образцы-цилиндры в более поздние сроки (90 суток и более) нормального твердения теряют прочность, в них появляются трещины, увеличиваются в объеме, что не учитывается действующими нормативными документами. К указанному в

ГОСТах сроку (60 суток) образцы временно упрочняются за счет уплотнения структуры, вызванного образованием гипса и деструктивными явлениями, затем (после 60 суток) образовавшиеся напряжения достигают предела прочности материала на растяжение и образцы разрушаются. В связи с этим многие отрицательные явления, связанные с поведением шлаков в изделиях (увеличение в объеме, разрушение), мы наблюдаем при эксплуатации зданий и сооружений. Поскольку рекомендации действующих отечественных и зарубежных нормативных документов и производственный опыт применения отвалных доменных шлаков в строительстве не согласуются, следует считать, что истинной причины разрушения отвалных доменных шлаков в изделиях до настоящего времени не установлено. Поэтому следует признать, что на сегодняшний день эта проблема не решена в целом, как в теоретическом, так и в практическом плане. Это касается применения отвалных доменных шлаков в качестве щебня в тяжелых и легких бетонах и шлакового песка в дорожном и промышленном строительстве.

А что касается применения отвалных доменных шлаков в качестве минеральных вяжущих веществ, то этот вопрос в нормативных документах не решался. Вопрос этот не решается, так как отмеченные выше негативные свойства измельченных доменных отвалных шлаков проявляются в значительно большей степени. Как оказалось, разрушаются все отвалы доменные шлаки как кислые, так и основные, содержащие сернистые соединения. Проведенные мной длительные (более 30 лет) исследования и внедрения результатов в производство позволили установить истин-

ную причину увеличения объема и разрушения отвальных доменных шлаков, разработать и реализовать рекомендации, устраняющие это явление.

Разрушение отвальных доменных шлаков не связано с силикатным распадом, а кроется в физико-химических процессах их гидратации и твердения.

Опытным путем было установлено, что тонкодисперсные (шлаковый песок) и измельченные плотные и пористые отвальные доменные шлаки при гидратации и твердении неравномерно увеличиваются в объеме, теряют прочность и разрушаются. Разрушению гидратированного шлакового камня предшествует снижение pH жидкой фазы под воздействием ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  — продукта окисления  $\text{H}_2\text{S}$ , появившегося в результате гидролиза  $\text{CaS}$  еще в отвалах



При остывании шлака в отвалах, а также при повторном сливе огненно-жидкого шлака на остывший шлак, присутствующий в последнем  $\text{H}_2\text{S}$  при температуре  $250^\circ\text{C}$  и выше горит по реакции:



Образовавшаяся сера в толще шлака, который при остывании рассыпается в результате силикатного распада, вступая в реакцию с  $\text{O}_2$  и водой, образует  $\text{H}_2\text{SO}_3$ :



В щелочной среде  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_3$  образуют бисульфат кальция:



Последний, окисляясь, образует гипс и сернистую кислоту:



Образовавшийся ангидрид, находясь в активной форме, интенсивно гидратируется:



Нейтрализация  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  серной кислотой и повышение концентрации за счет испарения влаги резко снижает pH поровой жидкости в затвердевшей структуре шлакового камня. Снижение водородного показателя ниже 9 ( $\text{pH} < 9$ ) (предела стабильного существования образовавшихся гидратов минералов) вызывает потерю ими химически связанной воды и разрыхление, сопровождающееся увеличением объема продуктов гидратации, что создает внутренние напряжения растяжения, которые, суммируясь с напряжениями, вызванными увеличением объема за счет образования  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , и напряжениями, вызванными поздней гидратацией пережженной химически свободной извести, достигая предела прочности материала на растяжение, разрушают шлаковый камень. Дальнейшее повышение концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в тонких пленках воды при ее испарении вызывает разрушение ранее образовавшегося  $\text{CaCO}_3$ :



Как видим, химические процессы образования  $\text{H}_2\text{SO}_4$  связаны с наличием кислорода воздуха, а при его незначительном количестве или отсутствии окисление серы и образование  $\text{H}_2\text{SO}_4$  резко замедляется или прекращается.

В большей степени подвергаются разрушению образцы, приготовленные из кислых отвальных доменных шлаков, чем из основных. А как известно, силикатному распаду подвергаются только

основные доменные шлаки. Следовательно разрушение пористых образцов, изготовленных из кислых доменных шлаков, является неоспоримым доказательством того, что причина разрушения основных остывших отвальных доменных шлаков не зависит от силикатного распада, а кроется в физико-химических процессах их гидратации и твердения.

Таким образом, разрушение основных отвальных доменных шлаков в изделиях связывает с силикатным распадом только физические процессы. Разрыхление при остывании огненно-жидких шлаков в отвалах (доменная мука) или поризация доменным газом структуры (шлаковая пемза), что увеличивает их удельную поверхность, повышая паро- и воздухопроницаемость.

Шлак оптимального химико-минералогического состава, отвечающего максимальной активности, значительно легче получить смешиванием в оптимальных соотношениях гранулированных и отвальных доменных шлаков с заведомо известными свойствами, представленными, как известно, минеральной (кислый шлак), минеральной и аморфной фазами (основной шлак: пемза и доменный песок). При введении в отвальный шлак граншлака с  $\text{Mo} > 1$  происходит связывание избыточных ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  гидроксидом кальция, выделяющегося при гидратации стеклофазы граншлака, что вызывает повышение pH жидкой фазы до величины 11,5 и более, обеспечивающей сульфатно-щелочную активизацию вяжущего и эффективное его твердение. Максимальная прочность образцов (фиг. 1) находится в области оптимальных значений pH жидкой фазы (фиг. 2). Для исследования активности смешанного шлакового вяжущего были отобраны три представительные пробы шлака Криворожского металлургического завода: отсев шлаков старых отвалов с  $\text{Mo} = 1,09$ , проба № 3; свежая доменная мука, проба № 5 с  $\text{Mo} = 1,21$  и свежий кислый кусковой шлак с  $\text{Mo} = 0,767$ , проба № 8, а также гранулированный доменный шлак с  $\text{Mo} = 1,20$ , проба № 0-1.

Предлагаемый способ стабилизации отвальных доменных шлаков, применяемых для производства вяжущих, мной реализован при производстве бетонов и растворов для закладки отработанных горных выработок, устройства оснований дорог, фундаментов зданий и сооружений промышленного и гражданского строительства.

Пример 1. Подбор бетонной закладочной смеси с осадкой конуса 12 см производился на вяжущем, содержавшем граншлак (проба № 0-1) и шлаковый песок (продукты силикатного распада отвального шлака, проба № 3); мелкий заполнитель — хвосты ЦГОК, щебень фракции до 20 мм отвала рудника им. Коминтерна. Тонкость помола вяжущего характеризовалась остатком на сите 0,08 мм 38% (удельная поверхность  $2000 \text{ см}^2/\text{г}$ ). Расход материала на  $1 \text{ м}^3$  бетонной смеси: вяжущего 500 кг, хвосты ЦГОК — 700 кг, щебень — 1235 кг. Результаты испытания кубиков  $10 \times 10 \times 10 \text{ см}$  на прочность приведены в табл. 1.

Образцы хранились во влажном песке при температуре  $18-20^\circ\text{C}$ , т.е. в условиях с доступом воздуха.

Испытание кубиков на сжатие, изготовленных по составу № 3, и хранящихся в условиях,

только частично имитирующих шахтные (кубики изолировались от воздуха и высыхания полиэтиленовой пленкой), показало следующие результаты:  $R_{28}=9,5$  МПа;  $R_{60}=18,9$  МПа;  $R_{90}=23,1$  МПа. Таким образом, применение смешанного вяжущего дает возможность значительно (на 70%) экономить гранулированный доменный шлак.

**Пример 2.** Подбор плотной растворной смеси состава 1:3 (вяжущее:хвосты НКГОК) производили для устройства монолитных фундаментов

жилых сельских домиков на вяжущем, содержащем граншлак и отвалный шлак (свежая доменная муха – проба НБ-5,  $M_o=1,2$ ; отсев мелкой фракции старых отвалов – проба N3, образцы-цилиндры уплотнялись при давлении  $M_o=1,09$ ; плотный кусок, свежий шлак – проба N8,  $M_o=0,77$ , 40 МПа на малом приборе стандартного уплотнения.

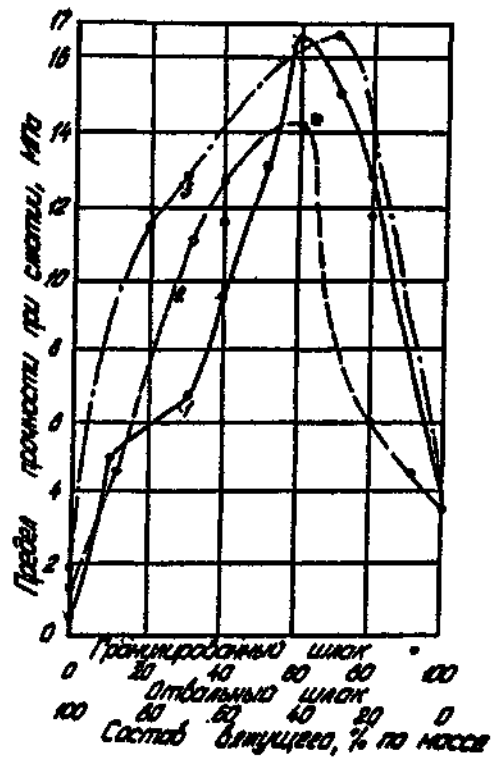
Результаты испытания образцов на сжатие приведены в табл. 2.

Таблица 1

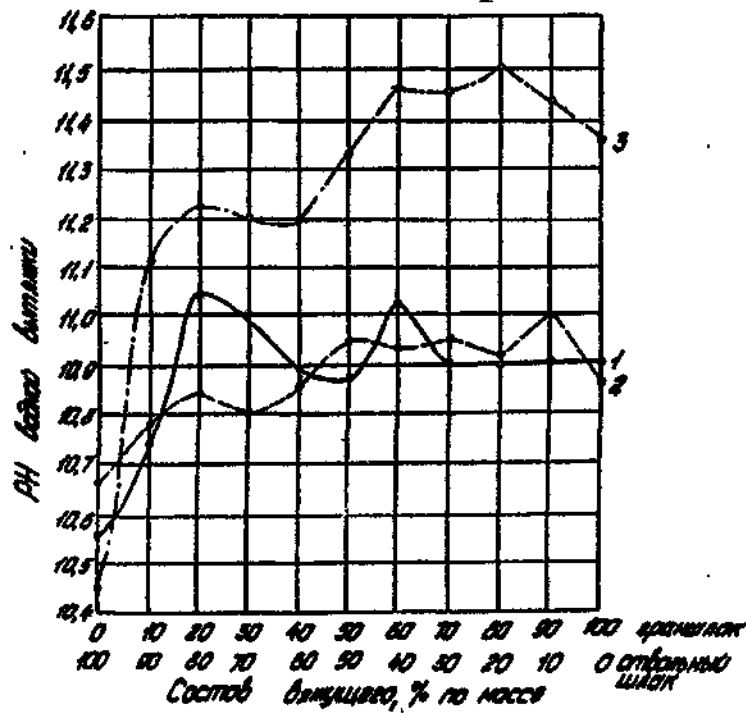
№ п/п	Состав вяжущего, %		Водовязущее отношение	Предел прочности при сжатии, МПа		
	граншлак	отсевы шлаков старых отвалов, проба №3		Время твердения, сутки		
				28	60	90
1	100	0	0,55	4,5	9,5	9,
2	70	30	0,55	8,9	13,3	15,3
3	50	50	0,54	8,3	15,3	16,0
4	40	60	0,55	7,6	13,2	14,3
5	30	70	0,55	6,8	11,9	12,8
6	20	80	0,55	5,0	7,5	7,9

Таблица 2

Состав вяжущего, %		Предел прочности при сжатии, МПа	
граншлак	отвалный шлак	Время твердения, сутки	
		28	90
граншлак	проба Б-5		
100	0	10,0	13,8
75	25	15,1	18,0
50	50	16,1	17,4
25	75	15,6	20,8
0	100	5,0	11,6
граншлак	проба N3		
100	0	10,0	13,8
75	25	9,6	14,4
50	50	10,2	15,86
25	75	6,9	8,2
0	100	0,6	1,6
100	0	10,0	13,8
75	25	11,0	14,1
25	75	18,2	19,6
0	100	5,0	10,0



Фиг. 1



Фиг. 2

Тираж 50 экз.

Відкрите акціонерне товариство «Патент»  
 Україна, 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101  
 (03122) 3 - 72 - 89 (03122) 2 - 57 - 03