

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Пермский государственный технический университет»

**СНИЖЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ
ПРИ ОБРАЩЕНИИ СО ШЛАКАМИ
ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ**

Издательство
Пермского государственного технического университета
2008

УДК 504.054

П 88

Рецензенты:

канд. техн. наук, профессор *А.Н. Шихов*

(Пермская государственная

сельскохозяйственная академия);

д-р техн. наук, профессор *И.С. Глушанкова*

(Пермский государственный технический университет)

П 88 Снижение экологической нагрузки при обращении со шлаками черной металлургии: монография / К.Г. Пугин, Я.И. Вайсман, Б.С. Юшков, Н.Г. Максимович. – Перм. гос. техн. ун-т. – Пермь, 2008. – 316 с.

ISBN 978-5-398-00300-0

Рассмотрены вопросы снижения экологической нагрузки при обращении со шлаками черной металлургии на основе анализа их состава, строения и физико-химических свойств. Изложены основные технологические схемы образования шлаков черной металлургии. Приведены данные об основных направлениях использования шлаковой продукции в промышленности и воздействия шлаков на окружающую природную среду.

Предназначена для инженерно-технических работников металлургической промышленности, специалистов промышленности строительных материалов, сотрудников научно-исследовательских и проектных институтов, занимающихся разработкой и проектированием природоохранных объектов.

УДК 504.054

ISBN 978-5-398-00300-0

© ГОУ ВПО

«Пермский государственный
технический университет», 2008

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1. ИСТОРИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МЕТАЛЛУРГИИ	8
1.1. История развития черной металлургии	8
1.2. Перспективы развития доменного производства.....	16
1.3. Перспективы развития производства стали	20
2. ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ОБРАЗОВАНИЯ ШЛАКОВ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ	29
2.1. Доменные шлаки	30
2.1.1. Подготовка к выплавке чугуна.....	30
2.1.2. Доменный процесс получения чугуна.....	34
2.1.3. Продукты доменной плавки.....	42
2.2. Мартеновские шлаки.....	45
2.2.1. Сущность процесса выплавки стали	45
2.2.2. Мартеновский способ производства стали	50
2.2.3. Скрап-рудный процесс плавки стали в основной мартеновской печи.....	54
2.2.4. Кислый мартеновский процесс	56
2.2.5. Производство стали в двухваннах сталеплавильных агрегатах.....	56
2.3. Электросталеплавильные шлаки	58
2.3.1. Дуговая плавильная печь	61
2.3.2. Индукционная плавильная печь.....	64
2.3.3. Влияние элементного состава чугуна на плавку стали....	67

3. ХАРАКТЕРИСТИКА ШЛАКОВ И ИХ СВОЙСТВА..... 75

3.1. Характеристика шлаков.....	75
3.1.1. Состав шлаков и их классификация.....	75
3.1.2. Роль химических элементов в формировании структуры шлаков.....	87
3.1.3. Фазовый состав шлаков.....	97
3.2. Свойства шлаков.....	103
3.2.1. Основные физико-химические свойства шлаков.....	103
3.2.2. Продукты распада шлаков.....	118
3.2.3. Кристаллизационная способность шлаков.....	126

4. УСЛОВИЯ РАЗМЕЩЕНИЯ ШЛАКОВ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ..... 134

4.1. Площадки временного складирования шлаков черной металлургии.....	134
4.2. Размещение отходов черной металлургии на полигонах.....	149
4.2.1. Организация работ на полигоне.....	150
4.2.2. Складирование отходов на рабочей карте.....	151
4.2.3. Контроль соблюдения требований охраны окружающей среды.....	156
4.3. Дренажная система сбора и отвода фильтрата.....	158

5. ВОЗДЕЙСТВИЕ ШЛАКОВ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ..... 165

5.1. Воздействие шлаков на атмосферный воздух.....	172
5.2. Влияние шлаков на почву и растительность.....	177
5.3. Влияние шлаков на водные объекты.....	182
5.4. Воздействие твердых отходов Чусовского металлургического завода на состояние р. Чусовой.....	186

6. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ШЛАКОВ	204
6.1. Вяжущие материалы на основе металлургических шлаков.....	204
6.2. Заполнители из металлургических шлаков	229
6.3. Шлаковая вата.....	245
6.4. Шлаковое литье.....	254
6.5. Бетоны на основе шлаков	260
6.6. Использование шлаков в дорожном строительстве	277
6.7. Использование шлаков в сельском хозяйстве	280
6.8. Применение шлаков в ювелирно-подделочной и декоративной отрасли	283
 7. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ ПРЕДПРИЯТИЙ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ	 286
7.1. Создание природоохранных технологий на основе искусственных геохимических барьеров	287
7.2. Стратегия устойчивого развития черной металлургии как инструмент снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду	306

ВВЕДЕНИЕ

При выплавке чугуна и стали образуется большое количество технологических отходов. Из них до 80 % приходится на шлаки, которые образуются из пустой породы железорудных материалов, флюсов, золы топлива, а также продуктов окисления металла и примесей. Наибольшим является выход доменных шлаков – на 1 т чугуна он составляет 0,5–0,7 т, наименьшим – при выплавке стали в электропечах – 0,1–0,04 т.

В шлаковых отвалах РФ накоплено более 350 млн т шлаков доменного, сталеплавильного, литейного и ферросплавного производств. Площади, занятые отвалами, превышают 2,2 тыс. га. Как правило, отвалы, находясь в городской черте, вблизи металлургических заводов, нарушают ландшафт, занимают земельные угодья, ухудшают экологическую обстановку.

Шлаковые отвалы оказывают существенное негативное влияние на состояние близлежащих рек и других водных объектов. Это проявляется в первую очередь в виде изменения химического состава воды и донных отложений.

Черная металлургия является одной из основных отраслей промышленности России по валовому выбросу загрязняющих веществ в атмосферу. При производстве в воздух выбрасываются пыль, диоксид серы, оксид углерода, оксиды железа, марганец, кальций, алюминий, кремний, титан, ванадий, фосфор, натрий, калий и другие активные химические элементы. В результате этого предприятия черной металлургии формируют высокую экологическую нагрузку на объекты окружающей среды, что не отвечает принципам устойчивого развития и требует корректировки в технологиях производства металла и соблюдения экологических требований при использовании шлаков, а также размещения в окружающей среде неутрализованных остатков.

Металлургические шлаки по своим физико-механическим свойствам не только не уступают природным материалам, используемым в строительстве, но в ряде случаев превосходят по своим характеристикам. В настоящее время применение металлургических шлаков стало одним из основных направлений утилизации шлаков. При этом решаются экологические и экономические задачи для металлургии: шлак продается как сырье, а не размещается в техногенных отвалах.

Сегодня, учитывая современные экологические требования, необходимо решение задач по внедрению технологических процессов, нейтрализующих неблагоприятное влияние шлаков на окружающую среду за счет получения шлаков с заданными свойствами (для полного их использования в промышленности); минимизации выхода шлаков; исключения негативного воздействия неутрализованных шлаков при их размещении в окружающей среде. Решение этих задач возможно при условии комплексного подхода к оценке с экологических позиций технологических схем образования шлаков черной металлургии; химико-физических и минералогических свойств шлаков; воздействия шлаков на окружающую среду; использования шлаков в промышленности в качестве сырья; применения принципов рационального природопользования и концепции устойчивого развития для металлургической отрасли.

В настоящей монографии на основе анализа современных научно-технических разработок и обобщения опыта передовых предприятий по переработке шлаков предпринята попытка оценить сложившуюся систему обращения с ранее накопленными и вновь образующимися шлаками в черной металлургии и разработать рекомендации по их использованию с соблюдением принципов экологической безопасности в рамках устойчивого развития.

1. ИСТОРИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МЕТАЛЛУРГИИ

1.1. История развития черной металлургии

Человек научился добывать и использовать металлы несколько тысячелетий назад. В отдаленные времена было известно лишь несколько металлов. Это золото, медь, серебро, олово, свинец, железо, ртуть, сурьма. В настоящее время из известных элементов периодической системы Менделеева свыше 75 % составляют металлы.

Исторически сложилась промышленная классификация металлов, по которым все металлы делятся на две основные группы:

- черные;
- цветные.

К черным металлам относятся железо и его сплавы (чугун, сталь, ферросплавы), хром, марганец.

Группа цветных металлов объединяет все остальные металлы и, в свою очередь, подразделяется на несколько подгрупп:

- легкие (алюминий, магний и др.);
- тяжелые (медь, никель, свинец, цинк и др.);
- малые цветные (кобальт, молибден, вольфрам, кадмий и др.);
- благородные (золото, серебро, платина и др.);
- редкие (лантан, церий, неодим и др.);
- радиоактивные (уран, плутоний и др.).

Среди металлов железо по своему значению занимает особое место. Производство черных металлов в значительной степени определяет уровень технического развития, являясь основой современной техники и культуры.

Широкому применению в самых разнообразных областях техники черные металлы обязаны своим высоким механическим и физическим свойствам. Преимущественному применению черных металлов способствовало также большое распространение в природе железных руд и сравнительная простота производства чугуна и стали.

Железо было известно человеку еще до нашей эры. Вначале железо получали в обычных кострах, а затем в специально устроенных плавильных ямах – сыродутных горнах. В горн, выложенный из камня, загружали руду и древесный уголь. Воздух (кислород), необходимый для горения угля, подавался дутьем снизу горна при помощи мехов. Образующиеся газы (СО) восстанавливали оксиды железа. Из-за невысокой температуры в таких горнах можно было получать только малоуглеродистое железо, притом в тестообразном состоянии.

Увеличение высоты домницы и интенсивная подача дутья привели к повышению температуры и более интенсивному развитию процессов восстановления и науглероживания металла. В домницах получали жидкое углеродистое железо с примесями марганца и кремния, то есть чугун.

Сначала чугун был нежелательным продуктом, так как его не умели использовать для изготовления изделий и орудий труда. Позднее был найден способ передела чугуна в ковкое железо. Способ получил название кричного процесса: чугун переплавляли в кричном горне. В разогретый горн на раскаленный древесный уголь загружали чугун и высокожелезистые шлаки. Плавясь и стекая вниз, чугун подвергался окислительному воздействию дутья и железистого шлака. Происходило окисление его примесей (кремния, марганца, углерода), и чугун превращался в малоуглеродистое ковкое железо. Кричный передел чугуна давал возможность получать железо более высокого качества, чем сыродутное. При этом оказалось целесообразным сначала выплавлять из руд чугун, а затем перерабатывать его в ковкое железо.

Со временем конструкция домниц изменялась, увеличивались высота и поперечное сечение, улучшался профиль, и домница превратилась в доменную печь. В дальнейшем прогресс доменного процесса шел в направлении увеличения объема печей, перехода к более рациональному профилю, совершенствования конструкции доменных печей, механизации и автоматизации процесса. В 1856 г. Г. Бессемером был предложен способ передела жидкого чугуна путем продувки его воздухом в конвертере. Этот способ положил начало высокопроизводительному современному кислородно-конвертерному процессу. В 1864 г. отец и сын Мартены разработали способ производства стали в регенеративной отражательной печи, получивший название мартеновского процесса и позволивший решить проблему переработки стального лома. В конце XIX в. возникла новая отрасль металлургии – производство качественных сталей в электрических печах.

По данным немецкого металлурга Германа, общая производительность железодельных заводов России в 1674 г. достигала 150 тыс. пудов. В XVIII в., после преобразований Петра I, Россия вышла на первое место в мире по выплавке чугуна, давая свыше трети мирового его производства. Значительную часть чугуна и железа (30–80 %) Россия вывозила за границу, главным образом в Англию, где недостаток древесины резко ограничивал выплавку чугуна. Неисчерпаемые запасы древесного топлива и дешевый, в значительной части крепостной труд составляли в то время преимущества России в производстве черных металлов. Главным металлургическим районом был Урал.

При Петре I Урал становится ведущим горнометаллургическим районом России. Один за другим на Урале возникают крупные по тому времени железодельные заводы – Каменский, Невьянский, Уктусский, Алапаевский и др. Одновременно продолжается расширение и строительство предприятий в центральной части страны, близ Москвы, Липецка, Воронежа, в северо-

западных районах. Эти заводы впоследствии сыграли большую роль в материальном обеспечении русской армии и флота.

По данным академика С.Г. Струмилина, металлургическая промышленность России произвела в 1725 г. 1165 тыс. пудов чугуна, т.е. свыше 19 тыс. т. Производительность английских заводов не превышала в это время 17 тыс. т. Таким образом, за четверть века производство черных металлов в России увеличилось почти в восемь раз. В области черной металлургии наша страна вышла в то время на первое место в мире, оставив позади себя Англию, Францию, Германию и другие страны [2].

Металлургическая отрасль России в конце XVIII в. не уступала западноевропейской, а во многом даже превосходила ее. Уральские доменные печи, например, считались в то время крупнейшими в мире. Их высота доходила до 13 м, т.е. была почти предельной для печи, работавшей на древесном угле. На протяжении XVIII в. частным промышленникам принадлежало 253 завода, из которых 227 они построили сами и 26 получили от казны.

В XIX в. Россия отстала по выплавке чугуна сначала от Англии, а затем и от Франции, Германии, Соединенных Штатов Америки и даже от Бельгии. В 1885 г. удельный вес России в мировом производстве чугуна составлял только 2,7 %. Импорт чугуна в Россию достигал 50 % от его внутреннего производства. Но в конце XIX в. вместе с развитием капиталистических отношений в стране развитие горной промышленности пошло в России быстрее, чем в Западной Европе, отчасти даже быстрее чем в Северной Америке. За период 1885–1900 гг. выплавка чугуна в России (в границах того времени) увеличилась с 527 до 2934 тыс. т в год, а удельный вес ее в мировой выплавке чугуна возрос до 7,2 %, и она заняла четвертое место в мире.

В течение первого десятилетия XX в. рост черной металлургии России замедлился вследствие экономических кризисов, а отчасти в связи с образованием монополий в горнозаводской промышленности России, политика которых привела к разоре-

нию слабых предприятий, закрытию десятков заводов, сокращению производственной мощности черной металлургии.

Таблица 1.1

**Производство чугуна, стали и проката
во втором десятилетии XX в.**

Годы	Производство, тыс. т.			
	чугуна	стали	проката	стальных труб
1913	4216	4231	3509	77,7
1914	4137	4466	3648	87,3
1915	3764	4120	3266	68,2
1916	3804	4276	3377	77,8
1917	2964	3080	2446	56,3

По производству черных металлов Россия занимала перед Первой мировой войной пятое место в мире (табл. 1.1). Однако производство чугуна в России на душу населения было меньше, чем в США, в 11 раз, чем в Германии – в 8 раз и чем в Англии – в 6 раз. Уровень производства металла не соответствовал размерам страны, количеству ее населения и богатейшим природным ресурсам.

Отставание русской металлургии было связано с применением ручного труда, к тому же уральская металлургия сохранялась как древесноугольная, с ее малыми доменными печами и малой производительностью заводов. Свыше 70 % доменных печей имели полезный объем до 300 м³. Мартеновские печи были малого тоннажа (в среднем 25–30 т) и работали большей частью на низкокалорийном топливе. Средняя годовая производительность заводов составляла около 60 тыс. т чугуна, доменной печи – 24,5 тыс. т чугуна, мартеновской печи – 14,3 тыс. т стали, прокатного стана – около 12 тыс. т проката.

В настоящее время на территории России выделяют три металлургические базы – Центральную, Уральскую и Сибирскую. Эти металлургические базы имеют существенные разли-

чия по сырьевым и топливным ресурсам, структуре и специализации производства, его мощности и организации, по характеру внутри- и межотраслевых, а также территориальных связей, уровню формирования и развития, роли в общероссийском территориальном разделении труда, в экономических связях с ближним и дальним зарубежьем. Отличаются эти базы и масштабами производства, технико-экономическими показателями производства металла и целым рядом других признаков.

Уральская металлургическая база является самой крупной в России и уступает по объемам производства черных металлов лишь Южной металлургической базе Украины в рамках СНГ. В масштабах же России она занимает первое место и по производству цветных металлов. На долю Уральской металлургии приходится 52 % чугуна, 56 % стали и более 52 % проката черных металлов от объемов, производимых в масштабах бывшего СССР. Она является старейшей в России. Урал пользуется привозным кузнецким углем. Собственная железорудная база истощена, значительная часть сырья ввозится из Казахстана (Соколовско-Сарбайское месторождение), с Курской магнитной аномалии и из Карелии. Развитие собственной железорудной базы было связано с освоением Качканарского месторождения титаномагнетитов (Свердловская область) и Бакальского месторождения сидеритов, на которые приходится более половины запасов железных руд региона. Крупнейшими предприятиями по их добыче являются Качканарский горно-обрабатывающий комбинат (ГОК) и Бакальское рудоуправление.

На Урале сформировались крупнейшие центры черной металлургии: Магнитогорск, Челябинск, Нижний Тагил, Новотроицк, Екатеринбург, Серов, Златоуст и др. В настоящее время 2/3 выплавки чугуна и стали приходится на Челябинскую и Оренбургскую области. При значительном развитии передельной металлургии (выплавка стали превышает производство чугуна) главную роль играют предприятия с полным циклом. Они расположены вдоль Восточных склонов Уральских гор.

На Западных склонах в большей мере размещена передельная металлургия. Металлургия Урала характеризуется высоким уровнем концентрации производства. Особое место занимает Магнитогорский металлургический комбинат – самый крупный по выплавке чугуна и стали не только в России, но и в Европе.

Урал является одним из главных регионов производства стальных труб для нефте- и газопроводов. Крупнейшие его предприятия размещены в Челябинске, Первоуральске и Каменск-Уральске.

Центральная металлургическая база – район раннего развития черной металлургии, где сосредоточены крупнейшие запасы железных руд. Развитие черной металлургии в этом районе базируется на использовании крупнейших месторождений железных руд Курской магнитной аномалии (КМА), а также металлургического лома и на привозных коксующихся углях – донецком, печорском и кузнецком.

Интенсивное развитие металлургии центра связано с добычей железных руд. Почти вся руда добывается открытым способом. Основные запасы железных руд КМА по категории А+В+С составляют около 32 млрд т. Общегеологические запасы руд, в основном железистых кварцитов с содержанием железа 32–37 %, достигают 1 млн т. Крупные разведанные и эксплуатируемые месторождения КМА расположены на территории Курской и Белгородской областей (Михайловское, Лебединское, Стойленское, Яковлевское и др.). Руды залегают на глубине от 50 до 700 м. Затраты на 1 т железа в товарной руде наполовину ниже, чем в криворожской руде, и ниже, чем в карельской и казахстанской рудах. КМА – крупнейший район по добыче железных руд открытым способом. В целом добыча сырой руды составляет около 39 % российской добычи (на 1992 г.).

Центральная металлургическая база включает крупные предприятия полного металлургического цикла: Новолипецкий металлургический комбинат (г. Липецк), Новотульский завод (г. Тула), металлургический завод «Свободный сокол» (г. Ли-

пек), «Электросталь» под Москвой (передельная качественная металлургия). Развита малая металлургия на крупных машиностроительных предприятиях. Сооружение Оскольского электрометаллургического комбината по прямому восстановлению железа (Белгородская область) – самый большой в мире опыт внедрения бездоменного металлургического процесса. Преимущества этого процесса: высокая концентрация взаимосвязанных производств – от окомкования сырья до выпуска конечного продукта; высокое качество металлопродукции; непрерывность технологического процесса, что способствует соединению всех технологических участков металлургического производства в одну высокомеханизированную линию; значительная мощность предприятия, не требующего кокса для выплавки стали.

В зону влияния и территориальных связей Центра входит и металлургия Севера европейской части России, на который приходится более 5 % балансовых запасов железных руд Российской Федерации и свыше 21 % добычи сырой руды. Здесь действуют достаточно крупные предприятия – Череповецкий металлургический комбинат, Оленегорский и Костомукшский горно-обогатительные комбинаты (Карелия). Руды Севера при невысоком содержании железа (28–32 %) хорошо обогащаются, почти не имеют вредных примесей, что позволяет получать высококачественный металл.

Металлургическая база Сибири находится в процессе формирования. На долю Сибири и Дальнего Востока приходится примерно пятая часть производимых в России чугуна и готового проката и 15 % стали. Эта металлургическая база характеризуется сравнительно крупными балансовыми запасами (по категории А+В+С) железных руд. Они оценены в 12 млрд т. Это составляет примерно 21 % общероссийских запасов, в том числе около 13 % приходится на долю Сибири и 8 % – на Дальний Восток.

Основой формирования Сибирской металлургической базы являются железные руды Горной Шории, Хакасии и Ангаро-

Илимского железорудного бассейна, а топливной базой – Кузнецкий каменноугольный бассейн. Современное производство здесь представлено двумя крупными предприятиями: Кузнецким металлургическим комбинатом (с производством полного цикла) и Западно-Сибирским заводом, а также ферросплавным заводом (г. Новокузнецк). Получила развитие и передельная металлургия, представленная несколькими передельными заводами (в Новосибирске, Красноярске, Гурьевске, Петровске-Забайкальском, Комсомольске-на-Амуре). Добывающая промышленность осуществляется несколькими горно-обогатительными предприятиями, находящимися на территории Кузбасса, в Горной Шории и Хакасии (Западная Сибирь) и Коршуновским ГОК в Восточной Сибири.

Таблица 1.2

Производственные показатели черной металлургии России

Металлопродукция	1999	2000	2001	2002	2003	2005	2006
Чугун, млн т	40,85	44,58	44,98	46,3	48,4	48,5	51,7
Сталь, млн т	52,52	59,14	58,97	59,3	62,7	66,2	70,8
Прокат, млн т	4087	46,68	47,10	48,7	51,1	53,0	56,0
Трубы, млн т	3,3	4,98	5,4	51,15	6,1	6,7	7,9

Металлургия является одним из ведущих секторов российской экономики (табл. 1.2) и по объему налоговых платежей в бюджет занимает третье место после нефтяного и газового секторов.

1.2. Перспективы развития доменного производства

Одной из важных проблем современной металлургии являются перспективы доменного производства и быстро развивающихся в последние годы способов внедоменного получения железа и стали. Важно определить направление дальнейшего развития

производства чугуна и стали: продолжать ли строительство доменных печей, совершенствуя их конструкцию и технологию доменного производства, или отдать предпочтение технически более совершенным устройствам внедоменного получения железа? Для этого необходимо рассмотреть современное состояние доменного производства и способов прямого получения железа.

В настоящее время распространены доменные печи с полезным объемом около 2000 м³. Наиболее крупной доменной печью является печь полезным объемом 5580 м³ Череповецкого металлургического комбината.

С увеличением объема возрастает экономичность и производительность печи. В крупных печах не образуется неподвижный осевой столб шихтовых материалов, неподдающихся обработке печными газами, так как возрастает мощность воздушных машин и увеличивается склонность к образованию устойчивого осевого потока газов. Это создает реальные возможности для дальнейшего увеличения объема доменных печей. Кроме того, для строительства печей большого полезного объема требуются меньшие земельные участки, чем для нескольких малых печей одинакового суммарного объема. Уменьшается длина газопроводов, кабелей, бункерных эстакад, число воздухонагревателей, пылеуловителей, скиповых подъемников или конвейерных загрузок. Все это позволяет снизить капитальные затраты на строительство доменных цехов.

В настоящее время в некоторых индустриальных зарубежных странах начато проектирование печей полезным объемом 10000–12000 м³, производительностью около 30 000 т чугуна в сутки [1].

Важнейшими показателями работы доменных печей являются среднесуточная производительность и расход кокса на единицу выплавляемого чугуна.

Максимальная производительность доменных печей с применением приемов интенсификации процесса плавки составляет

12 000 т/сут., а удельный расход кокса на лучших печах в настоящее время составляет 0,4 т на 1 т чугуна [1].

Для сравнительной оценки производительности доменных печей используются коэффициентом использования полезного объема печи (КИПО), представляющим собой отношение величины полезного объема печи к ее среднесуточной производительности. В настоящее время рекордный коэффициент использования полезного объема составляет 0,35 [1].

Основными способами, позволяющими интенсифицировать процесс доменной плавки, являются:

- повышение давления газа на колошнике;
- обогащение дутья кислородом;
- вдувание в горн природного газа и угольной пыли;
- плавка на металлизированной шихте.

Повышение давления газов на колошнике ведет к увеличению их давления во всем объеме доменной печи. Объем газов уменьшается, понижается их скорость движения. Это приводит к увеличению времени пребывания газов в печи, уменьшению потерь напора при прохождении через столб шихтовых материалов, лучшему использованию тепловой и химической энергии газов. В результате создаются условия для лучшего распределения газового потока по сечению и плавного схода шихтовых материалов по высоте печи.

Обогащение дутья кислородом вызывает ряд существенных изменений в тепловых и физико-химических процессах, протекающих в доменной печи, приводит к повышению температуры газов и сосредоточению тепла преимущественно в горне печи. Основным результатом использования обогащенного кислородом дутья является форсирование плавки, обусловленное увеличением скорости горения углерода у фурм и уменьшением потери напора в печи, что приводит к росту производительности доменной печи.

Однако с увеличением содержания кислорода в дутье возрастает вероятность нарушения ровного хода печи (подвисание,

осадки, тугой ход). Это объясняется перераспределением температур по высоте печи.

Вдувание в горн природного газа и угольной пыли связано со стремлением снизить расход кокса и повысить роль водорода как восстановителя.

Улучшение технико-экономических показателей плавки при вдувании природного газа связано главным образом с улучшением условий восстановления в доменной печи. Выходящий из горна газ содержит повышенное количество водорода, который является активным восстановителем оксидов железа. Повышение количества водорода связано с его регенерацией и повторным взаимодействием с оксидами железа.

При вдувании угольной пыли основным эффектом воздействия измельченного угля на процесс плавки является непосредственная замена углерода кокса углеродом угля. В связи с дефицитностью коксующихся каменных углей для этого могут быть использованы некоксующиеся угли с пониженным содержанием серы и золы.

Доменная плавка на металлизированной шихте в последние годы вызывает все больший интерес. При этой плавке в процессе окускования шихты в виде окатышей или агломерата или на отдельной стадии после окускования материал подвергается восстановительной обработке с использованием недефицитного восстановителя. Частично восстановленную шихту направляют в доменную печь. При этом уменьшается расход кокса и повышается производительность печи. Главное преимущество плавки на металлизированной шихте заключается в снижении затрат на производство дорогого и дефицитного кокса. Переход на предварительно металлизированную шихту позволяет отказаться от вдувания природного газа в доменную печь и снизить удельный расход кокса до 0,3 т на 1 т чугуна [1].

Развитие доменного производства в дальнейшем во многом будет зависеть от перехода от работы на коксе к работе на формованном коксе, который может быть получен практически из

любого угля. Промышленное использование такого кокса показало, что его качество полностью отвечает требованиям доменной плавки.

Таким образом, процесс доменного производства постоянно совершенствуется, улучшается профиль и конструкция печей, разрабатываются и внедряются технологические приемы, позволяющие повысить эффективность доменного процесса. В ближайшие годы доменное производство будет совершенствоваться и постепенно замещаться другими методами ввиду развития новых нетрадиционных методов получения железа и стали.

1.3. Перспективы развития производства стали

Существующая технологическая схема получения черных металлов (чугуна и стали) рассчитана на потребление качественного сырья и выплавки металла обыкновенного качества. Но качество природного сырья непрерывно снижается, а требования к качеству металла постоянно повышаются. В будущем разрыв между качеством сырья и металлопродукции будет возрастать. Это связано с тем, что запасы высококачественного сырья истощены или находятся в необжитых районах, а также ухудшением горно-геологических условий добычи и необходимостью организации дальних перевозок. Поэтому работа по существующей технологической схеме может привести к дальнейшему снижению эффективности получения черных металлов. Необходимы коренные изменения в этой схеме, предусматривающие применение принципиально новых технологических процессов и агрегатов.

Эти изменения потребуют больших затрат и продолжительного времени по нескольким причинам. Во-первых, новые технологические процессы получения черных металлов пока разрабатываются, причем крайне медленно. Во-вторых, основные фонды черной металлургии огромны, и для их обновления потребуются несколько десятилетий. В ближайшей перспективе

наряду с разработкой и промышленным освоением новых процессов необходимо добиться повышения эффективности использования имеющихся основных фондов.

В ближайшие годы эффективность производства черных металлов можно повысить за счет развития следующих направлений:

- снижение стоимости чугуна;
- замена доменного процесса жидкофазным бескоксовым восстановлением железа из дешевого рудного сырья;
- повышение эффективности кислородо-конвертного производства стали за счет использования синтетического чугуна;
- использование эффективных методов рафинирования металла;
- производство железа прямого восстановления.

Снижение стоимости чугуна. Ввиду того, что при традиционной технологии основную долю (60–70 %) себестоимости стали составляет стоимость сырья и прежде всего чугуна, являющегося основным видом сырья, любое снижение стоимости его производства ведет к существенному снижению себестоимости стали. Для этого используются мероприятия (замена части кокса на дешевые виды каменных углей, вдуваемых в виде пыли и др.), ведущие к снижению стоимости чугуна. Однако при получении чугуна по традиционной технологии в доменных печах, для эффективной работы которых требуется только высококачественное железорудное сырье (окатыши, агломерат) и топливо (кокс), снижение себестоимости чугуна в будущем не представляется возможным.

Замена доменного процесса жидкофазным бескоксовым восстановлением железа из дешевого рудного сырья. Этот технологический процесс кроме замены кокса и использования низкачественного рудного сырья должен включать плавление лома в шахтной печи, отапливаемой технологическими газами процесса жидкофазного восстановления (вторичными энергоресурсами), и непрерывную разливку стали.

Указанная технологическая схема производства металла может обеспечить значительное снижение себестоимости стали благодаря замене дорогостоящих видов первичного сырья дешевыми: кокса – энергетическими углями, агломерата и окатышей – дешевой железной рудой (без обогащения или после неглубокого обогащения), а также в результате применения вторичных энергоресурсов для плавления лома.

Кроме того, плавление лома в шахтной печи позволяет упростить задачу выплавки высококачественной стали. В этом случае возможна организация выплавки стали двумя отдельными потоками:

- высококачественной стали – из первичного металла (чугуна), отличающегося высокой чистотой по содержанию примесей цветных металлов;

- стали обычного качества – из вторичного металла (лома), как правило, загрязненного примесями цветных металлов.

Однако процессы жидкофазного бескоксового восстановления железа и плавления лома в шахтной печи пока находятся на стадии внедрения и промышленного испытания. Поэтому в ближайшее время не следует ожидать перевода черной металлургии на новую производственно-технологическую схему.

Повышение эффективности кислородно-конвертерного производства стали за счет использования синтетического чугуна. Новым технологическим процессом, за счет промышленного освоения которого возможно повышение эффективности черной металлургии, является плавление лома в шахтной печи с получением синтетического чугуна, используемого в кислородно-конвертерном производстве. В этом случае при получении синтетического чугуна может быть организовано удаление примесей цветных металлов, в частности меди. Это позволит решить проблему переработки лома, которая становится все острее, и обеспечить эффективную работу кислородно-конвертерных цехов, дающую повышение производительности при одновременном снижении себестоимости стали и улучшении ее качества.

Использование эффективных методов рафинирования металла. Методы рафинирования используются для повышения качества металла. Задача повышения качества стали должна решаться путем расширения применения различных видов ковшовой обработки металла. Из всех видов дополнительной обработки стали, применяемых в промышленности, относительно новым и дающим наибольший эффект повышения качества, является ее обработка материалами, содержащими щелочно-земельные и редкоземельные металлы. В настоящее время наиболее доступным и эффективным способом обработки является обработка силикокальцием.

Эффект повышения качества стали, достигаемый при ее обработке кальцийсодержащими материалами, связан с тем, что кальций имеет очень высокое сродство к кислороду и сере и может обеспечивать снижение остаточного содержания этих вредных примесей в жидком металле до очень малых значений (менее 0,001–0,002 %). Кроме того, оксиды и сульфиды кальция, выделяющиеся при кристаллизации металла, образуют мелкодисперсные глобулярные и равномерно распределенные по объему неметаллические включения, которые оказывают минимальное отрицательное влияние на свойства стали. Такое выделение неметаллических включений принято называть их модифицированием.

В настоящее время обработка стали кальцием недостаточно распространена и сводится в основном к вдуванию порошка силикокальция в ковш. Поэтому важной задачей является расширение использования обработки стали кремнием, что обеспечит повышение качества металла в рамках существующего производственно-технологического процесса.

Производство железа прямого восстановления. Применение технологий по производству железа прямого восстановления (или губчатого железа) в основном в виде металлизированных окатышей DRI (Direct Reduced Iron) и горячебрикетиро-

ванного железа HBI (Hot Briquetted Iron) по-прежнему, как и несколько десятилетий назад, считается одним из самых перспективных направлений для эффективного развития мировой металлургии.

Известно, что использование губчатого железа при выплавке стали (в основном в электродуговых печах) позволяет производить наиболее высококачественный, экономически выгодный (с относительно низкой энергоемкостью) и экологически чистый металл (по сравнению с доменным процессом), пригодный для удовлетворения самых высоких требований таких отраслей-потребителей, как машиностроение, авиа-, судостроение и т.д.

Однако, несмотря на непрерывную рекламу ряда сравнительно новых технологических процессов (Midrex, ITmk3), постоянный рост производства продукции прямого восстановления железа и увеличение инвестиций в его расширение по всему миру (в том числе и в России) идет сравнительно медленно. Темпы освоения данных технологий явно не успевают за потребностями металлургии. Промышленное производство железа непосредственно из руды, минуя доменный (с использованием кокса) процесс, появилось в 1970-х гг. Первые установки прямого восстановления железа были малопроизводительны, а конечный продукт имел сравнительно много примесей.

Широкое распространение этого процесса началось в 1980-х гг., когда в горно-металлургическом комплексе началось широкое применение природного газа, который идеально подошел для прямого восстановления железной руды. Кроме того, помимо природного газа в процессе прямого восстановления железа оказалось возможным использование продуктов газификации углей (в частности бурых), попутного газа нефтедобычи и другого топлива-восстановителя.

Технологические изменения, происшедшие в 1990-е гг., позволили значительно снизить капитало- и энергоемкость различных процессов прямого восстановления железа, в результате

чего произошел новый скачок в производстве продукции DRI, который продолжается до сих пор.

В типовом процессе восстановления железа основной компонент природного газа – метан – разлагают окислением в присутствии катализатора в специальных аппаратах – реформерах, получая смесь восстановительных газов – окиси углерода и водорода. Эта смесь поступает в высокотемпературный реактор, в который подается также обрабатываемая железная руда. Есть технологии DRI, использующие метан непосредственно в реакторе, а также восстановительные пылеугольные смеси.

Все эффективные методы прямого восстановления качественного железа фактически используют единственный процесс: богатое железорудное сырье (руда или окатыши с содержанием железа не менее 70 %) восстанавливается при высоких температурах до содержания железа 85–90 % и более специальной газовой смесью. Именно поэтому основное производство железа прямого восстановления главным образом сосредоточено в странах, обладающих большими запасами нефти (т.е. попутного газа), природного газа и железной руды, а также ограниченных в ресурсах альтернативного металлолома (т.е. в странах Латинской Америки, Ближнего и Среднего Востока).

На сегодня в мире наиболее широко распространены технологии прямого восстановления железа компании Midrex (США), установки которой работают во многих странах с 1971 г. Лидирующие позиции в DRI эта компания удерживает последние 29 лет подряд. В 2007 г. по технологиям Midrex произведено около 40 млн т DRI, или 60 % от общего мирового производства по данной технологии.

В табл. 1.3 представлены технико-экономические показатели черной металлургии России и некоторых стран мира.

Таблица 1.3

Технико-экономические показатели черной металлургии на 2007 г.

Показатели	Россия	США	Япония	Украина
<i>Структура сталеплавильного производства, %</i>				
Кислородно-конвертерный способ	61,9	51,1	73,6	48,9
Электросталь	15,9	48,9	26,4	4,2
Мартеновский способ	22,2	–	–	46,9
Доля непрерывного литья	57,7	97,0	97,7	23,1
<i>Усредненный сквозной коэффициент на производство 1 т проката, кг/т</i>				
Железородные материалы	1480	1010	1070	1640
Кокс	425	267	293	519
Чугун	865	642	726	866
Лом	446	677	488	490
<i>Другие параметры</i>				
Средний расходный коэффициент стали на 1 т проката, кг/т	1200	1150	1095	1250
Усредненный показатель выплавки стали на 1 работающего, т/чел.	150	400	630	100
Средняя оплата труда, долл/чел.-ч	3,8	32	34	0,8

Металлургия использует 25 % от всей потребляемой российской промышленностью воды. При этом в большинстве случаев после промышленного использования эта вода не обрабатывается должным образом и, загрязненная, попадает в поверхностные и грунтовые воды. Тяжелые металлы, нефтеотходы, фенолы и ряд других элементов, присутствующих в сбрасываемой воде, делают ее непригодной для дальнейшего использования, а порой становятся причиной массовой гибели биоресурсов в близлежащих водоемах. Установлено, что предприятия черной металлургии выбрасывают в атмосферу до 25 % металлосодержащей пыли и окиси углерода от общего количества этих веществ, попадающих в атмосферу в результате промышленных

процессов. На металлургию приходится распространение в атмосфере почти 50 % не утилизируемых промышленностью окислов серы (только предприятиями Заполярного филиала «Норильского никеля» выбрасывается в атмосферу 979 тыс. т серы в год) [1]; кроме того, технологический цикл подразумевает выбросы в атмосферу целого спектра токсичных для человеческого организма веществ, включая бензопирен, фториды, соединения марганца, ванадия и хрома. Однако эта цифра составляет около 10 % от общего объема сброса. Металлургической компании «Северсталь» удалось на 98,2 % замкнуть водооборотный цикл и закрыть 5 стоков в естественные водоемы. В настоящее время вопросы экологии находятся в центре внимания руководства и общественных организаций металлургического комплекса, но на устранение проблем, копившихся десятилетиями, потребуется определенный период времени. Так, даже действующие нормативные документы нуждаются в уточнении, поскольку металлургам довольно часто приходится сталкиваться с комплексом нерешенных юридических вопросов.

* * *

Таким образом, в технологии производства стали еще долгое время будет сохраняться использование чугуна, полученного из рудного сырья. Существующий технологический процесс необходимо переводить на схему, предусматривающую переработку железорудного сырья в агрегатах бескоксового жидкофазного восстановления, плавления лома в шахтных печах с получением синтетического чугуна и выплавку стали в агрегатах непрерывного действия. Интенсификация производства стали и уменьшение образования отходов возможны лишь при коренной перестройке технологии получения металла.

Одной из нерешенных проблем металлургии остается проблема утилизации шлаков. Ранее данный вопрос не находил должного внимания, вследствие того что экологическая нагрузка предприятий на окружающую среду не являлась лимити-

рующим показателем. Образующиеся после выплавки металла шлаки накапливались в отвалах и шламохранилищах, отнимая городские и сельскохозяйственные земли (так, только на территории металлургических предприятий Уральского региона скопилось свыше 6 млрд т подобных отходов). Использование шлака в строительстве из-за низкой цены природных материалов было нерентабельным. В настоящее время происходит удорожание природных материалов, идущих на получение строительных компонентов. Ужесточение экологических норм и законодательства, увеличение платежей за размещение отходов позволяют рассматривать шлаки как сырье для получения строительных материалов.

Из-за внедрения новых технических решений получения чугуна и стали, расширения сортамента металла меняется состав шлаков. Образующиеся шлаки обладают физико-химическими свойствами, отличными от получавшихся ранее. Они требуют дополнительного исследования.

Вследствие того что технология получения металла не будет изменена коренным образом еще долгое время, образование шлаков останется крупнотоннажным, и тема исследований в данном направлении будет актуальной и на современном этапе.

Список литературы

1. Казармщиков И.Т. Производство металлических конструкционных материалов: учеб. пособие. – Оренбург: Изд-во Оренб. гос. ун-та, 2004. – С. 5–9, 76–81.

3. Экономическая география и региональная экономика / сост. К.А. Гуляева. – Н. Новгород: Изд-во Нижегород. гос. ун-та, 1996.

2. ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ОБРАЗОВАНИЯ ШЛАКОВ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Роль шлаков в процессе производства стали исключительно велика. Шлаковый режим, определяемый количеством и составами шлака, оказывает большое влияние на качество готовой стали, стойкость футеровки и производительность сталеплавильного агрегата. Шлак образуется в результате окисления составляющих части шихты из оксидов футеровки печи, флюсов и руды. По свойствам шлакообразующие компоненты можно разделить на кислотные (SiO_2 ; P_2O_5 ; TiO_2 ; и др.), основные (CaO ; MgO ; FeO ; MnO и др.) и амфотерные (Al_2O_3 ; Fe_2O_3 ; Cr_2O_3 ; и др.) оксиды. Важнейшими компонентами шлака, оказывающими основное влияние на его свойства, являются оксиды SiO_2 и CaO [1].

Шлак выполняет несколько важных функций в процессе выплавки стали:

1) связывает все оксиды (кроме CO), образующиеся в процессе окисления примесей чугуна. Удаление таких примесей, как кремний, фосфор и сера, происходит только после их окисления и обязательного перехода в виде оксидов из металла в шлак. В связи с этим шлак должен быть надлежащим образом подготовлен для усвоения и удержания оксидов примесей;

2) во многих сталеплавильных процессах служит передатчиком кислорода из печной атмосферы к жидкому металлу;

3) в мартеновских и дуговых сталеплавильных печах через шлак происходит передача тепла металлу;

4) защищает металл от насыщения газами, содержащимися в атмосфере печи.

Изменяя состав шлака, можно отчищать металл от таких вредных примесей, как фосфор и сера, а также регулировать по ходу плавки содержание в металле марганца, хрома и некоторых других элементов.

Для того чтобы шлак мог успешно выполнять свои функции, он должен в различные периоды сталеплавильного процесса иметь определенный химический состав и необходимую текучесть. Эти условия достигаются использованием в качестве шихтовых материалов плавки расчетных количеств шлакообразующих – известняка, извести, плакикового шпата, боксита и др.

Свойства и химический состав шлака зависят от видов производства, которые необходимо рассмотреть как основу для определения величины влияния шлака на окружающую среду.

2.1. Доменные шлаки

2.1.1. Подготовка к выплавке чугуна

Для выплавки чугуна в доменных печах используют железные руды, топливо, флюсы в виде специально подготовленной смеси (шихты). При доменной плавке могут использоваться также отходы производства, содержащие Fe, Mn, CaO, MgO. К ним относят колошниковую пыль, окалину, сварочный и мартеновский шлаки.

Современное доменное производство предъявляет к **железорудным материалам** очень высокие требования. Эти материалы должны иметь:

- высокое содержание железа;
- низкую концентрацию вредных примесей;
- оптимальный размер кусков (20–40 мм);
- высокую прочность, чтобы при транспортировке и в ходе плавки куски не разрушались с образованием мелких фракций;

– постоянный химический состав больших масс материалов.

Железорудные материалы в естественном состоянии этим требованиям не удовлетворяют. Большинство руд имеют невысокую концентрацию железа или содержат большое количество пустой породы. При плавке таких руд образуется большое количество шлака, требующего повышенного расхода кокса. Некоторые руды содержат вредные примеси, снижающие качество металла или требующие дополнительных расходов на их удаление. При добыче руд образуются очень крупные куски (до 1500 мм), присутствие которых в шихте снижает скорость восстановления и теплопередачи, а также много мелочи (до 10 мм), ухудшающей газопроницаемость шихты и вызывающей снижение хода процесса восстановления и, следовательно, производительности доменной печи. Большинство месторождений железных руд имеют неодинаковый химический состав даже в пределах одного забоя.

Все это требует специальной подготовки руд перед их загрузкой в доменную печь. Основными способами подготовки руд являются:

- дробление для уменьшения размеров кусков руды и сортировка по классам крупности;
- обогащение для снижения содержания пустой породы;
- усреднение, в результате которого уменьшаются колебания химического состава руд;
- окускование, благодаря которому становится возможным использование пылевидных и мелкокусковых материалов.

Топливо, используемое для доменной плавки, выполняет три основные функции:

- тепловую, являясь источником тепла при разогреве шихтовых материалов до высоких температур и обеспечивая

интенсивное протекание химических реакций при плавлении чугуна и шлака;

- химическую, являясь основным химическим реагентом-восстановителем оксидов железа и других элементов;
- физическую, обеспечивая высокую газопроницаемость столба шихты.

Необходимо отметить, что физическая функция топлива предотвращает тяжелые расстройства хода доменной плавки. Поэтому топливо должно быть твердым кусковым материалом, создающим высокую газопроницаемость в области высоких температур и обеспечивающим условия для противотока газа и расплавленных масс металла и шлака.

Для доменного процесса требуется прочное, неспекающееся твердое топливо. Оно занимает значительный объем доменной печи, и большая его часть должна сохраниться твердой, кусковой и прочной до нижней части печи.

К топливу предъявляют следующие основные требования:

- высокая теплота сгорания и восстановительная способность в химических реакциях;
- достаточная прочность и термостойкость, чтобы не образовывалось много мелочи при нагреве топлива и прохождении его через печь;
- неспекаемость в условиях доменного процесса;
- достаточная чистота по содержанию вредных примесей – серы и фосфора.

Кроме того, твердое топливо должно содержать мало золы, особенно кремнезема и глинозема, требующих применения флюсов.

Топлива естественных видов не удовлетворяют этим требованиям. Поэтому для доменной плавки приходится специально изготавливать твердое топливо – древесный уголь, кокс.

Древесный уголь практически утратил свое значение из-за низкой прочности.

Кокс является единственным видом твердого топлива для доменной плавки во всей мировой практике черной металлургии. Исходным сырьем для получения кокса являются особые сорта каменных углей, называемых коксующимися. Подготовка углей к коксованию заключается в дроблении, обогащении для снижения зольности и усреднении.

Флюсы вводят в доменную печь для перевода пустой породы рудной части шихты и золы кокса в шлак, обладающий определенными физическими свойствами. Температура плавления оксидов, входящих в состав пустой породы руд, составляет от 1700 до 2800 °С. Это значительно выше температуры шлака в доменной печи (1450–1600 °С). Кроме того, для обеспечения хорошей текучести некоторые оксиды необходимо нагревать до температуры, значительно превышающей температуру плавления. Однако при определенном соотношении оксидов, входящих в состав пустой породы (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO), образуются легкоплавкие соединения, которые имеют температуру плавления около 1300 °С и характеризуются хорошей текучестью при 1450 – 1600 °С. Для удаления серы из металла необходимо, чтобы шлаки, получаемые в доменной печи, содержали определенное количество основных оксидов (CaO и MgO). Например, необходимо, чтобы в шлаках отношение $(\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ составляло около 1, а отношение $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ было от 2 до 4. В зависимости от состава пустой породы руды применяются основные, кислые или глиноземистые флюсы. В большинстве случаев добываемые руды содержат пустую кислую породу и имеют приемлемое соотношение SiO_2 и Al_2O_3 . Поэтому обычно применяют основной флюс в виде известняка, состоящего из карбоната кальция CaCO_3 , или доломитизированного известняка, содержащего кроме CaCO_3 еще MgCO_3 . В настоящее время известняк вводят при окусковании железных руд или железно-

рудных концентратов. Это приводит к улучшению показателей доменной плавки, так как уменьшается расход тепла на процесс разложения карбонатов, который осуществляется на стадии окускования (агломерации или получения окатышей).

2.1.2. Доменный процесс получения чугуна

Сущность доменного процесса получения чугуна заключается в восстановлении оксидов железа, входящих в состав руды, оксидом углерода, водородом и твердым углеродом, выделяющимися при сгорании топлива в доменной печи (рис. 2.1).



Рис. 2.1. Схема процесса получения чугуна

Доменный процесс относится к типу противоточных. На встречу поднимающемуся потоку горячих газов, образующихся при сгорании кокса у фурм, опускается столб шихтовых материалов (рис. 2.2).

Газовый поток, содержащий CO , CO_2 , H_2 , N_2 и т.п., образуется в результате горения углерода кокса. При этом в печи несколько выше уровня фурм развивается температура более 2000°C . Горячие газы, поднимаясь, отдают теплоту шихтовым материа-

лам, охлаждаются до температуры 200–300 °С и выходят из печи через колошник. Отсюда название газа – колошниковый.

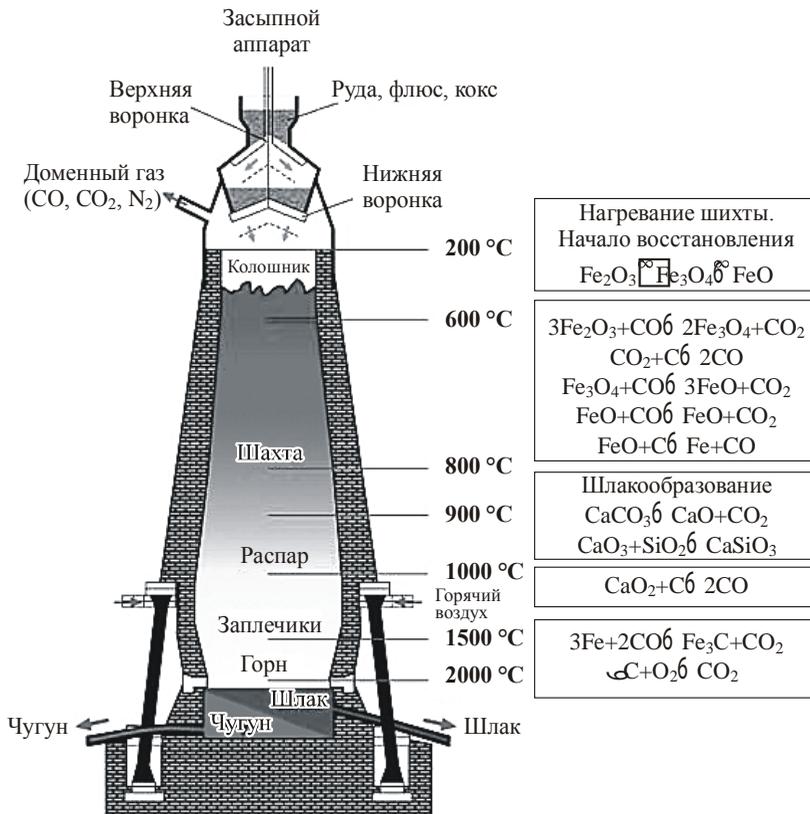


Рис. 2.2. Схема химического протекания процесса выплавки чугуна в доменной печи [3]

Полезный объем доменной печи постоянно заполнен шихтовыми материалами. Опускание шихты происходит под действием ее веса, а условием ее движения является освобождение пространства в нижней части доменной печи в результате сгорания кокса и плавления рудного материала и флюса (рис. 2.3).

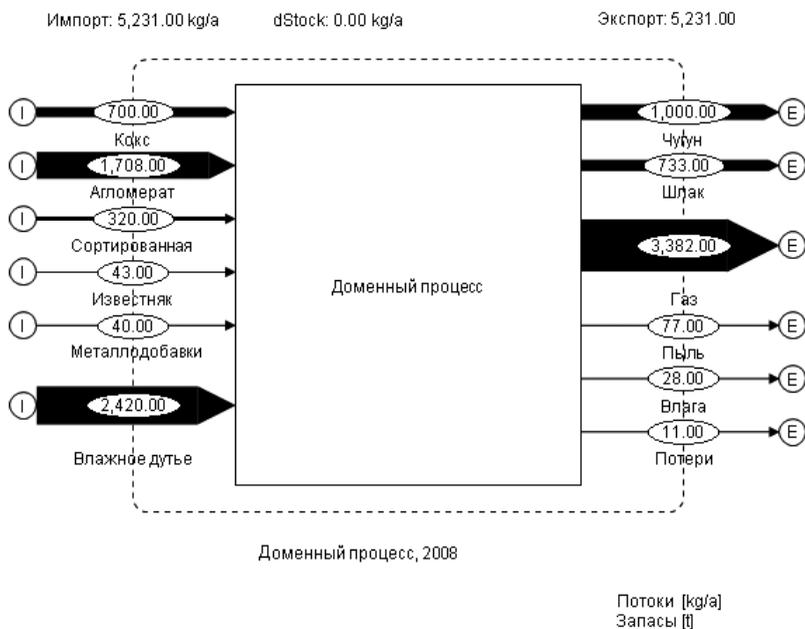
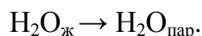


Рис. 2.3. Материальный баланс доменного процесса выплавки чугуна

После загрузки в печь шихта начинает нагреваться (рис. 2.4), и по мере непрерывного опускания последовательно развиваются следующие процессы:

- испарение влаги шихты;
- восстановление оксидов железа и некоторых других элементов;
- диссоциация карбонатов.

Испарение влаги шихты. Шихта, загружаемая в доменную печь, содержит гигроскопическую, а иногда и гидратную влагу. Гигроскопическая влага легко испаряется и удаляется на колошнике, так как температура колошниковых газов выше температуры испарения влаги:



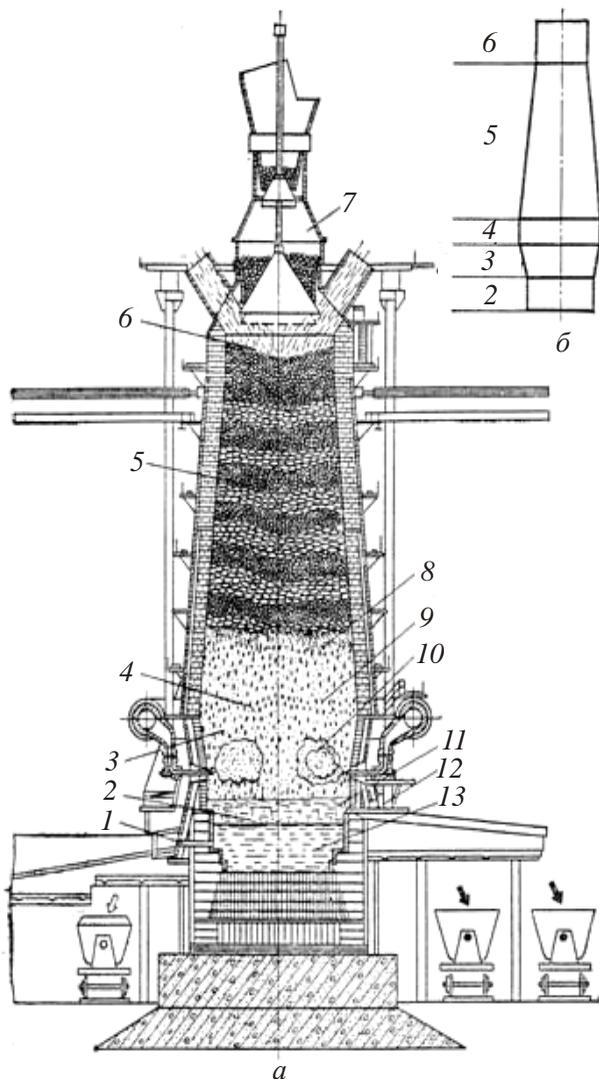
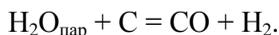
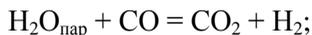


Рис. 2.4. Разрез (а) и профиль рабочего пространства (б) доменной печи:
 1 – чугунная летка; 2 – горн; 3 – заплечики; 4 – распар; 5 – шахта;
 6 – колошник; 7 – засыпной аппарат; 8 – горизонт образования чугуна;
 9 – горизонт образования шлака; 10 – зона горения кокса; 11 – слой
 шлака; 12 – шлаковая летка; 13 – расплавленный чугун [3]

Гидратная влага удаляется при температурах выше 400 °С, и выделяющийся водяной пар взаимодействует с оксидом углерода или углеродом, обогащая поток газа водородом.

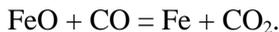
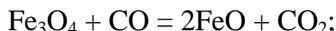
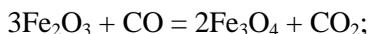


Восстановление оксидов железа и некоторых других элементов. В результате взаимодействия оксидов железа с оксидом углерода и твердым углеродом кокса, а также водородом происходит восстановление железа. Восстановление газами называют косвенным, а твердым углеродом – прямым. Реакции косвенного восстановления сопровождаются выделением тепла и происходят в верхних горизонтах печи. Реакции прямого восстановления сопровождаются поглощением тепла и протекают в нижней части доменной печи, где температура более высокая.

Восстановление железа из руды происходит по мере продвижения шихты вниз в несколько стадий, от высшего оксида к низшему:



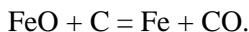
До температур 700–900 °С восстановление осуществляется газовым восстановителем (CO) по реакциям:



По мере опускания шихты до горизонтов с температурой 900–1200 °С выделяющийся в ходе восстановления углекислый газ (CO₂) начинает взаимодействовать с углеродом топлива по реакции

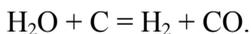


Процесс восстановления существенно изменяется и идет по реакции

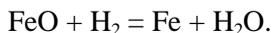
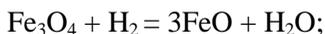
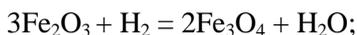


Таким образом, материал, загруженный в доменную печь, начинает восстанавливаться косвенным путем. По мере опускания шихты выделяющийся в результате восстановления CO_2 начинает взаимодействовать с углеродом твердого топлива, и процесс непрямого или косвенного восстановления переходит в прямое восстановление.

Часть оксидов железа руды восстанавливается водородом, образующимся в доменной печи в результате реакции разложения паров воды:



Восстановление оксидов железа водородом происходит так же, как оксидом углерода (CO) – по стадиям от высших к низшим:



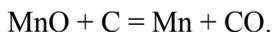
Водород как реагент-восстановитель характеризуется более высокой степенью использования. Вследствие меньшего размера его молекулы по сравнению с молекулой CO водород проникает в мелкие поры и трещины восстанавливаемого куска рудного материала, в которые молекулы CO не могут проникнуть. Поэтому, несмотря на относительно небольшое содержание водорода в доменном газе, он производит значительную восстановительную работу.

Кроме железа в доменной печи происходит восстановление и других элементов, входящих в состав шихты (марганца, кремния, фосфора, серы).

Марганец содержится во всех железных рудах в больших или меньших количествах. В соответствии с принципом последовательных превращений оксиды марганца восстанавливаются последовательно от высших к низшим:

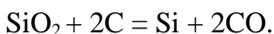


Высшие оксиды марганца в доменной печи восстанавливаются полностью до MnO непрямым путем, взаимодействуя с CO . Оксид MnO восстанавливается только прямым путем, и то частично, по реакции



Взаимодействуя с твердым углеродом, MnO образует карбид Mn_3C , который растворяется в железе, повышая содержание марганца и углерода в чугуне. Другая часть MnO переходит в шлак.

Кремний попадает в доменную печь с шихтой в виде SiO_2 . Восстановление его, как и марганца, осуществляется частично при высоких температурах твердым углеродом:



Другая часть SiO_2 переходит в шлак, а восстановленный кремний растворяется в железе.

Фосфор в шихтовых материалах находится в виде соединений $(FeO)_3 \cdot P_2O_5$ и $(CaO)_3 \cdot P_2O_5$. При температурах выше $1000^\circ C$ фосфат железа восстанавливается оксидом углерода и твердым углеродом с образованием фосфида железа Fe_3P . При температурах выше $1300^\circ C$ фосфор восстанавливается из фосфата кальция. Фосфор и фосфид железа полностью растворяются в железе. Условия доменной плавки не позволяют удалить из металла фосфор. Весь фосфор, содержащийся в шихте, восстанавливается и полностью переходит в чугун. Поэтому единственным способом получения малофосфористых чугунов является использование чистых по фосфору шихтовых материалов.

Сера наряду с фосфором и мышьяком относится к вредным примесям чугуна, ухудшающим качество металла. Поэтому большое внимание уделяется проблеме снижения серы в чугуне, а затем и в стали. Сера может присутствовать в шихтовых материалах в виде органической серы и соединений FeS_2 , FeS , $CaSO_4$. Независимо от формы, в которой она присутствует в шихте, большая часть серы растворяется в чугуне в виде FeS .

Задача удаления серы из чугуна заключается в том, чтобы максимальное количество серы перевести из металла в другие продукты доменной плавки – газ и шлак. Сера летуча, и поэтому часть ее удаляется с газом при нагреве шихты в печи. Количество серы, удаляющееся с газовой фазой, невелико – от 5 до 10 % от общего содержания серы в шихте. Большая часть серы переводится в шлак в результате химического взаимодействия серы чугуна с оксидом кальция, что требует повышенного содержания CaO в шлаке:



В последнее время используют различные способы внедоменного удаления серы из чугуна (десульфурации чугуна). Сущность всех этих способов заключается в том, что полученный в результате доменной плавки сернистый чугун после выпуска из печи подвергают обработке химическими реагентами, поглощающими серу из чугуна и переводящими ее в шлак. В качестве таких реагентов используют:

- порошкообразную обожженную известь (CaO);
- карбид кальция (CaC₂);
- соду (Na₂CO₃).

Все эти соединения при взаимодействии чугуна с серой дают переходящие в шлак соединения CaS, Na₂S.

Таким образом, шихта, опускаясь в печи, достигает зоны температур 1000–1100 °С. При этих температурах восстановленное из руды твердое железо, взаимодействуя с оксидом углерода, коксом и сажистым углеродом, интенсивно растворяет углерод, образуя карбид железа:



Вследствие этого температура плавления железа понижается, и на уровне распара и заплечиков оно расплавляется. Капли железоуглеродистого сплава, протекая по кускам кокса, насыщаются дополнительно углеродом.

В результате растворения в железе углерода, марганца, кремния, фосфора и серы в доменной печи образуется чугун. А в результате сплавления оксидов пустой породы руды, флюсов и золы топлива образуется шлак. Шлак стекает в горн и скапливается на поверхности жидкого чугуна благодаря меньшей плотности.

Чугун выпускается из печи через каждые 3–4 ч, а шлак – через каждые 1–1,5 ч.

2.1.3. Продукты доменной плавки

Продуктами доменной плавки являются:

- чугун;
- шлак;
- доменный (колошниковый) газ;
- колошниковая пыль.

Чугун. Чугун является основным продуктом доменного производства, а шлак и доменный газ – побочными.

Выплавляемые в доменных печах чугуны в зависимости от способа дальнейшего использования делятся на три группы:

- пердедельные;
- литейные;
- специальные (ферросплавы).

Передельные чугуны. Эта группа чугунов является преобладающим видом продукции доменного производства. На долю приходится около 90 % от общего производства чугуна. Передельные чугуны предназначены для передела в сталь кислородно-конвертерным или мартеновским способами и обычно содержат:

- 0,3–1,2 % Si;
- 0,2–1,0 % Mn;
- 0,15–0,2 % P;
- 0,02–0,07 % S.

Особую группу составляют фосфористые чугуны, содержащие до 2 % P; в зависимости от содержания фосфора применяются различные технологии передела таких чугунов в сталь.

Литейные чугуны. Этот вид чугунов предназначен для производства литых изделий в чугуноплавильных цехах. Характерной особенностью этих чугунов является высокое содержание кремния (2,75–3,75 % Si), а в некоторых случаях и фосфора. Объясняется это тем, что данные элементы придают расплавленному чугуну высокую жидкоподвижность, или способность хорошо заполнять литейную форму.

Специальные чугуны (ферросплавы). Это сплавы железа с повышенным содержанием кремния, марганца и других элементов, используемые в качестве раскислителей или присадки в сталеплавильном и чугунолитейном производствах. К ним относятся:

- ферромарганец (70–75 % Mn и до 2 % Si);
- ферросилиций (9–13 % Si и до 3 % Mn);
- зеркальный чугун (10–15 % Mn и до 2 % Si).

В последние годы выплавка ферросплавов в доменных печах сократилась ввиду неэкономичности передела. Более выгодно выплавлять ферросплавы в электропечах.

Шлак. Шлак образуется в доменной печи из флюса, золы кокса и железосодержащих материалов. Доменные шлаки применяют в качестве сырья для производства различных строительных материалов (цемент, вяжущие вещества, шлаковая вата и пемза, дорожная брусчатка и др.). Значительную часть шлака подвергают грануляции, заключающейся в быстром охлаждении жидкого шлака водой или воздухом. В результате получают мелкие твердые зерна шлака (гранулы) (табл. 2.1).

В состав шлаков также могут входить титан, ванадий, хром, марганец, кобальт, никель, медь и цинк.

Таким образом, в доменной печи шлак образуется под действием высоких температур в результате плавления пустой породы железосодержащих материалов и флюса, к которым в горне присоединяется зола сгоревшего кокса. Шлакообразующими оксидами являются SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 , FeO , MnO , а также сульфиды металлов, преобладающим из которых является CaS .

Таблица 2.1

Типичный состав доменного шлака

Компонент	Содержание по годам, % по массе					
	1949		1968		1985	
	Среднее	Диапазон	Среднее	Диапазон	Среднее	Диапазон
CaO	41	34–48	39	32–44	39	34–43
SiO ₂	36	31–45	36	32–40	36	27–38
Al ₂ O ₃	13	10–17	12	8–20	10	7–12
MgO	7	1–15	11	2–19	12	7–15
FeO, Fe ₂ O ₃	0,5	0,1–1,0	0,4	0,2–0,9	0,5	0,2–1,6
MnO	0,8	0,1–1,4	0,5	0,2–2,0	0,44	0,15–0,76
S	1,5	0,9–2,3	1,4	0,6–2,3	1,4	1,0–1,9

Примечание. По данным US National Slag Association, 1949 г. – 22 завода, 1968 г. – 30 заводов, 1985 г. – 18 заводов.

Образованию шлака предшествуют процессы размягчения и спекания пустой породы и флюса, сопровождающиеся образованием твердых растворов и различных химических соединений. Эти процессы представляют собой промежуточное звено при переходе вещества из твердого состояния в жидкое. Чем больше температурный интервал, в котором протекает превращение шлакообразующих компонентов из твердого состояния в жидкое, тем большую часть по высоте печи занимает вязкая масса, заполняющая пустоты между кусками кокса и препятствующая движению и распределению газов. В связи с этим температурный интервал размягчения шлакообразующих компонентов должен быть как можно меньше.

В процессе шлакообразования различают первичный, промежуточный и конечный шлаки. Первичный шлак появляется в начальной стадии шлакообразования в результате плавления легкоплавких соединений. Первичный шлак, перемещаясь в зоны с более высокими температурами, нагревается, а химический состав его непрерывно изменяется вследствие восстановления железа и марганца из соответствующих оксидов и растворения в шлаке новых количеств CaO и MgO, увеличивающих количе-

ство шлака. Конечный шлак образуется в горне после растворения в шлаке золы сгоревшего кокса и остатков извести и окончательного распределения серы между чугуном и шлаком.

С применением офлюсованного агломерата условия шлакообразования изменяются. Присутствие извести в агломерате обеспечивает хороший контакт шлакообразующих оксидов, поэтому их размягчение при нагреве и образование первичного шлака протекает в сравнительно небольшой зоне по высоте печи, отчего значительно повышается газопроницаемость этой зоны. Восстановление железа из офлюсованного агломерата протекает интенсивнее и равномернее по сечению, вследствие чего в первичном шлакообразовании участвует меньшее количество FeO , а зона начала образования шлака смещается в область более высоких температур [4].

2.2. Мартеновские шлаки

2.2.1. Сущность процесса выплавки стали

Основными материалами для производства стали являются:

- перелыйный чугун;
- стальной лом (скрап).

Состав стали отличается от чугуна пониженным содержанием углерода и примесей (табл. 2.2). Поэтому сущностью передела чугуна в сталь является снижение содержания углерода и примесей путем их окисления и удаления в шлак. В сталеплавильной практике особое значение имеют реакции окисления. Кислород для протекания этих реакций поступает из атмосферы, из железной руды или при продувке ванны кислородом.

Первый этап. На этом этапе идет расплавление шихты и нагрев жидкого металла. Температура металла невысока. Начинается интенсивное окисление железа, так как оно содержится в чугуне в наибольшем количестве и по закону действующих масс окисляется в первую очередь. Одновременно начинают окисляться примеси Si, P, Mn.

Таблица 2.2

Состав передельного чугуна и низкоуглеродистой стали [5]

Материал	Состав, %				
	C	Si	Mn	P	S
Передельный чугун	4,0–4,4	0,75–1,25	До 1,75	0,15–0,30	0,03–0,07
Сталь низкоуглеродистая	0,15–0,20	0,12–0,30	0,40–0,65	0,05	0,055

Образующийся оксид железа (FeO) при высоких температурах растворяется в железе и отдает свой кислород более активным элементам (примесям в чугуне), окисляя их. Чем больше оксида железа содержится в жидком металле, тем активнее окисляются примеси. Для ускорения окисления примесей в сталеплавильную печь добавляют железную руду, окалину, содержащие оксиды железа.

Скорость окисления примесей зависит не только от их концентрации, но и от температуры металла и подчиняется принципу, в соответствии с которым химические реакции, выделяющие теплоту, протекают интенсивнее при более низких температурах, а реакции, поглощающие теплоту, протекают активнее при высоких температурах. Поэтому в начале плавки, когда температура металла невысока, интенсивнее идут процессы окисления кремния, фосфора, марганца, протекающие с выделением теплоты, а углерод интенсивно окисляется только при высокой температуре металла.

Наиболее важной задачей первого этапа является удаление фосфора. Для этого необходимо проведение плавки в основной печи, в которой можно использовать основной шлак, содержащий CaO , применяемый для удаления фосфора. В ходе плавки фосфорный ангидрид P_2O_5 образует с оксидом железа нестойкое соединение. Оксид кальция CaO – более сильное основание, чем

оксид железа. Поэтому при невысоких температурах он связывает ангидрид P_2O_5 в прочное соединение, переводя его в шлак. Для удаления фосфора из металла шлак должен содержать достаточное количество оксида железа FeO . Для повышения содержания FeO в шлаке в сталеплавильную печь в этот период плавки добавляют железную руду, окалину, наводя железистый шлак. По мере удаления фосфора из металла в шлак содержание его в шлаке возрастает. В соответствии с законом распределения, когда вещество растворяется в двух несмешивающихся жидкостях, распределение его между этими жидкостями происходит до установления определенного соотношения, постоянного для данной температуры. Поэтому удаление фосфора из металла замедляется. Для его более полного удаления шлак, содержащий фосфор, удаляют и наводят новый – со свежими добавками CaO .

Второй этап. Этот этап начинается по мере прогрева металлической ванны до более высоких температур, чем на первом этапе. При повышении температуры более интенсивно протекает реакция окисления углерода, проходящая с поглощением тепла. Для окисления углерода на этом этапе в металл вводят значительное количество руды, окалины или вдувают кислород.

Образующийся в металле оксид железа реагирует с углеродом, и пузырьки оксида углерода CO выделяются из жидкого металла, вызывая кипение ванны. При кипении ванны:

- уменьшается содержание углерода в металле;
 - выравнивается температура и состав ванны;
 - удаляются частично неметаллические включения в шлак.
- Все это способствует повышению качества металла.

В этот же период создаются условия для удаления серы из металла. Сера в ванне находится в виде сульфида железа, растворенного в металле $[FeS]$ и шлаке (FeS) . Чем выше температура, тем большее количество FeS растворяется в шлаке или больше серы переходит из металла в шлак. Сульфид железа, растворенный в шлаке, взаимодействует с оксидом кальция

CaO, также растворенным в шлаке, образуя соединение CaS, которое растворимо в шлаке, но не растворяется в металле. Таким образом сера удаляется в шлак.

Третий этап. Этот этап является завершающим: производится раскисление и, если требуется, легирование стали.

Раскисление представляет собой технологическую операцию, при которой растворенный в металле кислород переводится в нерастворимое соединение и удаляется из металла. При плавке повышенное содержание кислорода в металле необходимо для окисления примесей. В готовой же стали кислород является нежелательной примесью, так как понижает механические свойства стали, особенно при высоких температурах.

Для раскисления стали используют элементы-раскислители, обладающие большим сродством к кислороду, чем железо. В качестве раскислителей используют марганец, кремний, алюминий.

Существует несколько способов раскисления стали. Наиболее широко применяются:

- осаждающий;
- диффузионный.

Раскисление осаждающим способом осуществляют введением в жидкую сталь раскислителей (ферромарганца, ферросилиция, алюминия), содержащих Mn, Si, Al. В результате раскисления образуются оксиды MnO, SiO₂, Al₂O₃, которые имеют меньшую плотность, чем сталь, и удаляются в шлак. Однако часть оксидов не успевает всплыть и удалиться из металла, что понижает его свойства. Этот способ называют иногда глубинным, так как раскислители вводятся в глубину металла.

При диффузионном способе в качестве раскислителя добавляют шлак. Ферромарганец, ферросилиций и другие раскислители загружают в мелкоизмельченном виде на поверхность шлака. Раскислители, восстанавливая оксид железа, уменьшают его содержание в шлаке. В соответствии с законом распределе-

ния оксид железа, растворенный в стали, начнет переходить в шлак. Оксиды, образующиеся при таком способе раскисления, остаются в шлаке, а восстановленное железо переходит в сталь, что уменьшает содержание в ней неметаллических включений и повышает ее качество.

Ввиду того, что скорость процесса перемещения кислорода из металла в шлак определяется скоростью его диффузии в металле, этот способ имеет и некоторые недостатки. Из-за малой скорости диффузии кислорода в металле процесс удаления кислорода идет медленно, возрастает продолжительность плавки.

В зависимости от степени раскисленности различают стали:

- кипящие;
- спокойные;
- полуспокойные.

Кипящая сталь – это сталь, выплавленная без проведения операции раскисления. При разливке такой стали и при ее постепенном охлаждении в изложнице будет протекать реакция между растворенными в металле кислородом и углеродом:



Образующиеся при этом пузырьки оксида углерода CO будут выделяться из кристаллизующегося слитка, и металл будет бурлить. Кипящая сталь практически не содержит неметаллических включений, представляющих продукты раскисления. Поэтому она обладает хорошей пластичностью.

Спокойная сталь – это сталь, полученная после проведения операции раскисления. Такая сталь при застывании в изложнице ведет себя спокойно, из нее не выделяются газы.

Полуспокойная сталь имеет промежуточную раскисленность между спокойной и кипящей. Раскисление ее проводят частично, удаляя из нее не весь кислород. Оставшийся кислород вызывает кратковременное кипение металла в начале его кристаллизации.

Легированные стали. Легированием называют процесс присадки в сталь специальных (легирующих) элементов с целью получить так называемую легированную сталь с особыми физико-химическими или механическими свойствами. Легирование осуществляют введением в сплав ферросплавов или чистых металлов в необходимом количестве.

Легирующие элементы, сродство к кислороду которых меньше, чем у железа (Ni, Cu, Co, Mo), при плавке и разливке практически не окисляются, и поэтому их вводят в печь в любое время плавки. Легирующие элементы, у которых сродство к кислороду больше, чем у железа (Si, Mn, Al и др.), вводят в металл после раскисления или одновременно с ним.

2.2.2. Мартеновский способ производства стали

Началом осуществления мартеновского процесса считается 1864 г., когда П. Мартен провел на одном из французских заводов первую плавку.

Мартеновский процесс ведут на поду пламенной отражательной печи, снабженной регенераторами. В печь загружают шихту, чугун, лом и другие компоненты, которые под воздействием факела сжигаемого топлива плавятся. После расплавления в ванну вводят различные добавки с тем, чтобы получить металл нужного состава. Затем готовый металл выпускают в ковш и разливают.

Мартеновская печь (рис. 2.5) имеет рабочее плавильное пространство, ограниченное снизу подиной, сверху сводом, а с боков – передней и задней стенками. Подина имеет форму ванны с откосами по направлению к стенкам печи. Футеровка печи может быть основной или кислой. Если в процессе плавки в шлаке преобладают основные окислы, процесс называют основным мартеновским процессом, а если кислые шлаки, процесс называют кислым. Основную мартеновскую печь футеруют магнезитовым кирпичом, а кислую – диновым кирпичом.

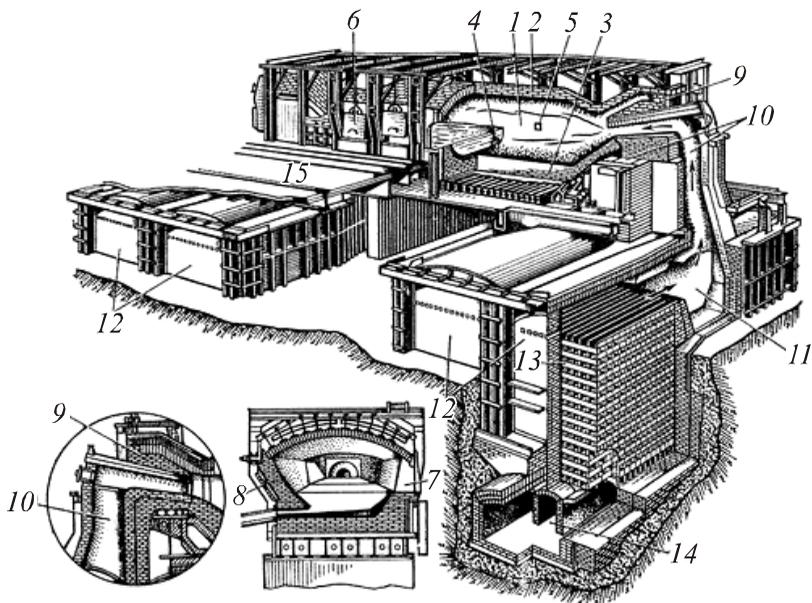


Рис. 2.5. Устройство мартеновской печи: 1 – рабочее пространство; 2 – свод; 3 – подина; 4 – сталевыпускное отверстие; 5 – отверстие для спуска шлака; 6 – завалочные окна; 7 – передняя стенка; 8 – задняя стенка; 9 – головки; 10 – вертикальные каналы; 11 – шлаковик; 12 – регенераторы; 13 – насадка регенераторов; 14 – борова; 15 – рабочая площадка [6]

В передней стенке печи имеются загрузочные окна для подачи шихты, а в задней – отверстие для выпуска готовой стали.

Современные мартеновские печи имеют емкость 200–900 т жидкой стали.

Проходя через предварительно нагретые насадки регенераторов (воздух – через воздушный регенератор, газ – через газовый), воздух и газ нагреваются до 1000–1200 °С и в нагретом состоянии через головку попадают в печь. При сгорании топлива образуется факел с температурой 1800–1900 °С. Пройдя головку, расположенную в противоположной стороне печи, раска-

ленные продукты сгорания направляются в другую пару насадок регенераторов, отдавая тепло им, и уходят в дымоход.

При такой работе насадки регенераторов правой стороны охлаждаются, а насадки левой стороны нагреваются. В момент, когда регенераторы правой стороны не в состоянии нагреть воздух и газ до нужной температуры, происходит автоматическое реверсирование пламени. Холодный воздух и газ направляются через хорошо нагретые левые регенераторы, а продукты сгорания уходят в правую сторону печи, нагревая остывшие правые регенераторы. Таким образом, подающая и отсасывающая головки мартеновской печи периодически изменяют функции при помощи переводных клапанов, а факел сгорающего топлива формируют то слева, то справа, поддерживая максимальную регенерацию тепла и избегая перегрева насадок регенераторов.

Газы из регенератора попадают сначала в шлаковик, а уже потом по вертикальному каналу в головку печи. Шлаковики служат для улавливания плавильной пыли и шлаковых частиц, уносимых продуктами сгорания из рабочего пространства, предохраняя насадки регенератора от засорения. Сечение шлаковиков больше сечения вертикальных каналов. Поэтому при попадании дымовых газов в шлаковики их скорость резко уменьшается и меняется направление движения. Это приводит к тому, что значительная часть плавильной пыли оседает в шлаковиках.

При нагреве поступающих в печь газа и воздуха обеспечивается высокая температура факела (1800–1900 °С). Факел нагревает рабочее пространство печи и способствует окислению примесей шихты. Чем выше температура поступающих в печь газа и воздуха, тем выше температура факела и тем лучше работает печь. Однако можно добиться достаточно высокой температуры факела без предварительного подогрева газа и воздуха, обогащая воздух кислородом (вплоть до полной замены воздуха кислородом). Это приводит к уменьшению количества продуктов сгорания и уноса ими тепла и, соответственно, к повышению температуры. В этом случае регенераторы оказываются ненужными.

Из рабочего пространства печи дымовые газы выходят с температурой 1650–1750 °С. Попадая в регенераторы, газы нагревают насадку до 1200–1250 °С и удаляются в дымоход (табл. 2.3).

Таблица 2.3

Примерные нормы расхода шихтовых материалов на 1 т жидкого металла и баланс плавки в мартеновской печи [7]

Материал	Расход при плавке в мартеновской печи	
	кг	%
Передельный чугун	351	33
Стальной лом	185	17,4
Стальная стружка	53	5
Возврат собственного производства	436	41
Зеркальный чугун	7	0,7
Ферромарганец ФМн45	11	1
Ферросилиций ФС10	11	1
Ферросилиций ФС45	11	1
Всего завалки	1063	100
Угар и невозвратные потери	63	100
Жидкий металл	1000	94
Алюминий	1	0,1

Примечание. По усредненным практическим данным угар и другие безвозвратные потери при производстве стального литья в мартеновской печи при основном процессе составляют 6 %, при кислом процессе – 8 % от веса завалки материалов.

По конструкции мартеновские печи делятся на:

- стационарные;
- качающиеся.

Стационарные печи получили наибольшее распространение. Качающиеся печи преимущественно распространены в литейных цехах машиностроительных заводов, когда необходимо выпускать металл отдельными порциями или скачивать большое количество шлака.

В зависимости от состава шихты, используемой при плавке, различают разновидности мартеновского процесса:

– скрап-рудный процесс, при котором шихта состоит из жидкого чугуна (55–75 %), скрапа и железной руды. Процесс применяют на металлургических заводах, имеющих доменные печи;

– скрап-процесс, при котором шихта состоит из стального лома и чушкового передельного чугуна (25–45 %). Процесс применяют на заводах без доменных печей, расположенных в промышленных центрах, где много металлолома.

2.2.3. Скрап-рудный процесс плавки стали в основной мартеновской печи

Особенностью основного мартеновского процесса является то, что он позволяет получать сталь с низким содержанием вредных примесей (фосфора, серы) из рядовых шихтовых материалов.

Плавку начинают с загрузки твердой составляющей шихты (железная руда, известняк, лом) с помощью завалочной машины. После загрузки твердой части шихты и ее прогрева заливают жидкий чугун, который взаимодействует с железной рудой и скрапом. С этого момента начинается период плавления шихты, в результате которого за счет оксидов руды и скрапа интенсивно окисляются примеси чугуна (кремний, фосфор, марганец и частично углерод).

Кремний окисляется и переходит в шлак почти полностью в период плавления под действием окислительной атмосферы, а также кислорода, вводимого с железной рудой.

Фосфор окисляется одновременно с кремнием и марганцем, когда температура металла еще невысока.

Оксиды кремния, фосфора (P), марганца (MnO), кальция (CaO) образуют железисто-углеродистый шлак, способствующий удалению фосфора. При переработке обычного чугуна для понижения содержания фосфора в металле проводят однократ-

ное скачивание шлака. Если же перерабатывают фосфористый чугун, то скачивание проводят многократно.

После расплавления шихты, окисления значительной части примесей и разогрева металла начинается период кипения ванны. В печь загружают железную руду или продувают ванну кислородом. Углерод в металле интенсивно окисляется, образуя оксид углерода (СО), выделяющийся в виде газовых пузырей, и вызывая кипение мартеновской ванны. Этот процесс играет очень важную роль, так как выравнивание состава и температуры металла в мартеновской печи осуществляется за счет кипения ванны. При кипении происходит удаление газов из металла, всплывание и поглощение шлаком неметаллических включений, увеличивается поверхность раздела между шлаком и металлом, что способствует ускорению процессов удаления вредных примесей (фосфора, серы).

Ввиду высокой окисленности шлака удаление серы из металла менее эффективно, чем удаление фосфора. Для удаления серы наводят новый шлак, загружая известь с добавлением боксита или плавленого шпата для уменьшения вязкости шлака. Содержание СаО в шлаке возрастает, а FeO уменьшается, создаются условия для удаления из металла серы. Для получения стали с низким содержанием серы проводят обработку металла внепечными методами в ковше.

В период кипения ванны интенсивно окисляется углерод. Поэтому при составлении шихты для плавки необходимо предусмотреть, чтобы в ванне к моменту расплавления содержание углерода было на 0,5–0,6 % выше, чем требуется в готовой стали. Процесс кипения считают закончившимся, когда содержание углерода в металле соответствует заданному, а содержание фосфора минимально. Затем сталь раскисляют и после отбора контрольных проб выпускают в сталеразливочный ковш через отверстие в задней стенке печи.

2.2.4. Кислый мартеновский процесс

В настоящее время кислый мартеновский процесс имеет ограниченное применение ввиду высоких требований к чистоте шихты.

В кислой печи процесс ведут с кислым шлаком, поэтому удаление из металла серы и фосфора невозможно. Для ведения кислого процесса используют высококачественные древесно-угольные или коксовые чугуны, в которых содержание вредных примесей не превышает 0,025 %.

Металлический лом, поступающий с других предприятий, переплавляют в основных печах для получения шихтовой заготовки, загружаемой вместо лома и полупродукта, когда металл заливают в кислую печь в жидком виде. Жидкий полупродукт выпускают из основной печи в ковш и затем переливают в кислую печь. Такой процесс называют дуплекс-процессом, так как в нем участвуют два агрегата – основная и кислая мартеновская печи.

Топливо при кислом процессе должно содержать минимальное количество серы.

Стали, выплавляемые в кислых мартеновских печах, содержат меньше неметаллических включений, водорода и кислорода, чем выплавляемые в основной печи. Поэтому кислая сталь имеет более высокие механические свойства, особенно ударную вязкость и пластичность, и ее используют для особо ответственных деталей (коленчатых валов крупных двигателей, артиллерийских орудий, роторов мощных турбин).

2.2.5. Производство стали в двухваннах сталеплавильных агрегатах

Двухванные сталеплавильные агрегаты имеют две ванны, соединенные каналом для перехода из одной ванны в другую (рис. 2.6).

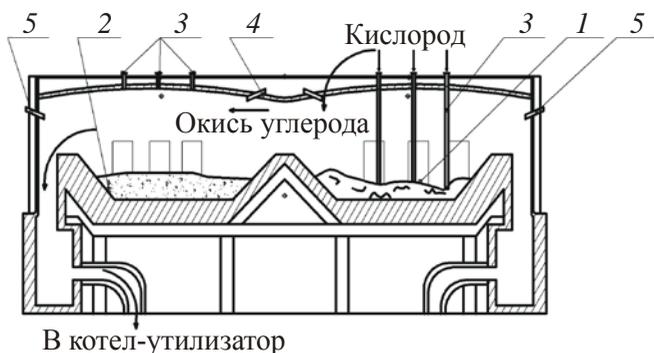


Рис. 2.6. Двухвальная сталеплавильная печь:

1 – жидкий металл; 2 – твердая шихта; 3 – продувочная фурма;
4 – дожигающая фурма; 5 – резервная топливная горелка [8]

Принцип работы двухвальной печи следующий. Когда в одной ванне после заливки чугуна ведут продувку металла кислородом, в другой производят завалку и подогревают твердую шихту отходящими из первой ванны газами. После выпуска металла из первой ванны проводят завалку шихты. Одновременно начинается продувка второй ванны кислородом. Топливо в двухвальные агрегаты подается через топливно-кислородные горелки, установленные в своде и торцах печи. Если в шихте содержится жидкого чугуна больше 65 %, то двухвальная печь может работать без расхода топлива, так как количество физического тепла и тепла, выделяющегося при окислении примесей чугуна, а также окислении CO до CO_2 , увеличивается. В этом случае двухвальная печь становится аналогичной кислородному конвертеру.

Качество металла, производимого в двухвальных агрегатах, не отличается от качества мартеновской или кислородно-конвертерной стали.

Технико-экономические показатели процесса в двухвальных сталеплавильных агрегатах характеризуются:

- высокой производительностью;
- низким удельным расходом топлива и огнеупоров.

К основным недостаткам процесса, ограничивающим его широкое распространение, относятся:

- более высокий расход жидкого чугуна по сравнению с мартеновским скрап-рудным процессом;
- более высокий угар железа;
- ограниченность сортамента выплавляемого металла.

Т а б л и ц а 2 . 4

Химический состав мартеновских шлаков

Шлак	Содержание, %										
	TiO ₂	CaO	P ₂ O ₅	SiO ₂	K ₂ O	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	S	FeO	Fe ₂ O ₃
Проба 1	0,5	28,0	1,9	25,0	0,3	2,6	6,4	17,0	0,1	13,2	2,1
Проба 2	0,4	41,0	–	15,0	0,1	1,9	15,8	9,4	0,17	11,4	3,2
Проба 3	0,4	33,0	0,6	22,0	0,2	5,4	18,3	9,8	0,1	7,0	–

Химический состав мартеновских шлаков (табл. 2.4) меняется за время ведения одной плавки; в связи с этим значительно меняется и химический состав шлака. Также в зависимости от того, какой металлолом применяют (загрязненный нефтепродуктами, цветными металлами), в состав шлаков будут входить дополнительные примеси металлов и их окислов.

2.3. Электросталеплавильные шлаки

Современное электросталеплавильное производство характеризуется получением значительного количества побочных продуктов:

- сталеплавильного шлака (10–12 % от массы плавки);
- шлака из агрегата ковш-печь (до 2,5 % от массы плавки);
- пыли (до 1,5 % от массы плавки).

В большинстве случаев электросталеплавильные шлаки и пыли складываются в шлаковых отвалах металлургических заводов и практически не используются, несмотря на высокое со-

держание в них оксидов железа и королек металлического железа (до 10 % от массы).

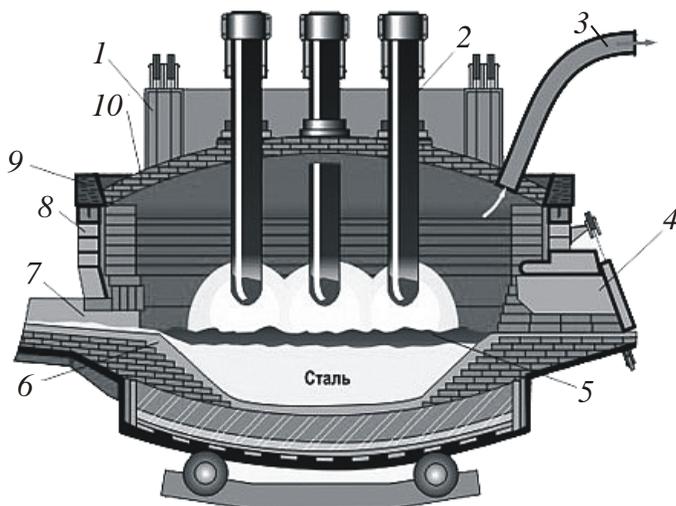


Рис. 2.7. Схема выплавки стали в электропечи:

1 – механизм опрокидывающего устройства; 2 – электроды;
3 – газоотвод; 4 – загрузочное окно; 5 – шлак; 6 – под; 7 – желоб
для выпуска стали; 8 – кожух; 9 – механизм подъема свода; 10 – свод [3]

Растущие объемы производства электростали, наблюдающийся в мире дефицит железосодержащей шихты, ужесточение требований по охране окружающей среды вынесли на повестку дня вопрос организации рациональной, высокоэффективной, безотходной утилизации твердых отходов черной металлургии.

Для выплавки стали широко применяют электропечи (рис. 2.7).

Основными достоинствами электропечей являются:

- возможность быстрого нагрева металла, что позволяет вводить в печь большое количество легирующих добавок;
- возможность создать окислительную, восстановительную, нейтральную или вакуумную атмосферу, что позволяет выплавлять сталь любого состава, раскислять металл с образованием минимального количества неметаллических включений;

– возможность плавно и точно регулировать температуру металла.

Поэтому электропечи используют для выплавки высоколегированных, конструкционных, специальных сталей и сплавов (табл. 2.5).

Таблица 2.5

Примерные нормы расхода шихтовых материалов на 1 т жидкого металла и баланс плавки в электропечи с футеровкой [7]

№ п/п	Материал	Расход при плавке в электропечи с футеровкой			
		основной		кислой	
		кг	%	кг	%
1	Передельный чугун	16	1,46	–	–
2	Стальной лом	648	61	700	65,9
3	Стальная стружка	17	1,62	–	–
4	Возврат собственного производства	361	34	340	32
5	Ферромарганец ФМн45	11	1	13	1,2
6	Всего завалки	1063	100	1063	100
7	Угар и невозвратные потери	63	100	63	100
8	Жидкий металл	1000	94	1000	94
9	Алюминий	1	0,1	1	0,1
10	Силикокальций	1	0,1	1	0,1

Плавильные печи бывают:

- дуговыми;
- индукционными.

Основное количество электростали выплавляют в дуговых печах. Доля стали, выплавляемой в индукционных печах, в общем объеме выплавки невелика.

2.3.1. Дуговая плавильная печь

Дуговая электродпечь состоит из рабочего пространства с электродами и токоподводами и механизмов, обеспечивающих наклон печи, удержание и перемещение электродов и загрузку шихты (рис. 2.8).

Плавку стали ведут в рабочем пространстве печи, ограниченном сверху куполообразным сводом, снизу сферическим подом и с боков стенками.

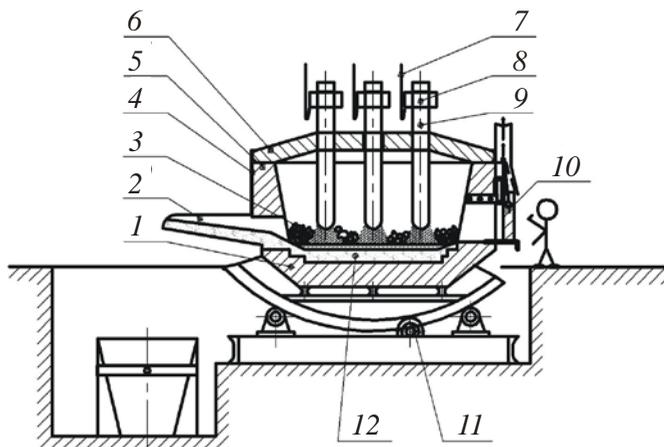


Рис. 2.8. Схема дуговой плавильной печи [2]

Дуговая печь питается трехфазным переменным током. Имеет три цилиндрических электрода 9 из графитизированной массы, закрепленных в электрододержателях 8, к которым подводится электрический ток по кабелям 7. Между электродом и металлической шихтой 3 возникает электрическая дуга. Корпус печи имеет форму цилиндра. Снаружи он заключен в прочный стальной кожух 4, внутри футерован основным или кислым кирпичом 1. Плавильное пространство ограничено стенками 5, подиной 12 и сводом 6. Съемный свод 6 имеет отверстия для электродов. В стенке корпуса – рабочее окно 10 (для слива шлака, загрузки ферросплавов, взятия проб), закрытое при плавке

заслонкой. Готовую сталь выпускают через сливное отверстие со сливным желобом 2. Печь опирается на секторы и имеет привод 11 для наклона в сторону рабочего окна или желоба. Печь загружают при снятом своде.

С помощью поворотного механизма печь может наклоняться в сторону сталевыпускного отверстия или рабочего окна. Вместимость дуговых печей может составлять 0,5–400 т.

В металлургических цехах используют электропечи с основной футеровкой, а в литейных – с кислой.

В основной дуговой печи можно осуществить плавку двух видов:

- без окисления примесей методом переплава шихты из легированных отходов;
- с окислением примесей на углеродистой шихте.

Плавка без окисления примесей. Шихта для такой плавки должна иметь низкое содержание фосфора и меньшее, чем в выплавляемой стали, содержание марганца и кремния. Производят нагрев и расплавление шихты. По сути это переплав. Однако в процессе плавки часть примесей окисляются (алюминий, титан, кремний, марганец).

После расплавления шихты из металла удаляют серу, наводя основной шлак. При необходимости науглероживают и доводят металл до заданного химического состава. Затем проводят диффузионное раскисление, подавая на шлак мелкоизмельченный ферросилиций, алюминий, молотый кокс. Плавкой без окисления примесей выплавляют стали из отходов машиностроительных заводов.

Плавка с окислением примесей. Плавку применяют для производства конструкционных сталей и ведут на углеродистой шихте. В печь загружают шихту, состоящую из стального лома (~90 %), чушкового передельного чугуна (до 10 %), электродного боя или кокса для науглероживания металла и извести (2–3 %). Затем опускают электроды, включают ток и начинают плавку. Шихта под действием тепла дуги плавится, металл накапливает-

ся на подине печи. Во время плавления шихты кислородом воздуха, оксидами шихты окисляются железо, кремний, фосфор, марганец и частично углерод. Оксид кальция и оксиды железа образуют основной железистый шлак, способствующий удалению фосфора из металла.

После прогрева металла и шлака до температуры 1500–1550 °С в печь загружают руду и известь; начинается период кипения. Когда содержание углерода становится меньше заданного на 0,1 %, кипение останавливают и удаляют из печи шлак. Затем проводят удаление серы и раскисление металла, доведение химического состава до заданного. Раскисление проводят осаждением и диффузионным методом. После удаления железистого шлака в печь подают раскислители (силикокальций, силикомарганец) для осаждающего раскисления. Затем в печь загружают известь, плавиковый шпат, шамотный бой для получения высокоосновного шлака. После расплавления флюсов и образования высокоосновного шлака на его поверхность вводят раскислительную смесь для диффузионного раскисления (известь, ферросилиций, плавиковый шпат, молотый кокс). Углерод кокса и кремний ферросилиция восстанавливают оксид железа в шлаке, и содержание его в шлаке снижается.

В этот период создаются условия для удаления из металла серы, что объясняется высоким содержанием СаО в шлаке (около 60 %), низким содержанием FeO (менее 0,5 %) и высокой температурой металла.

Чтобы определить химический состав металла, берут пробы и при необходимости в печь вводят ферросплавы для получения заданного химического состава металла. Затем выполняют конечное раскисление стали и выпускают ее из печи в ковш.

В дуговых печах выплавляют высококачественные углеродистые стали. Это конструкционные, инструментальные, жаропрочные и жаростойкие стали.

2.3.2. Индукционная плавильная печь

Индукционная плавильная печь состоит из водоохлаждаемого индуктора, внутри которого находится тигель с металлической шихтой (рис. 2.9). Через индуктор от генератора высокой частоты проходит переменный ток повышенной частоты. Ток создает переменный магнитный поток, пронизывая куски металла в тигле, наводит в них мощные вихревые токи, нагревающие металл до расплавления и необходимых температур перегрева. Тигель может быть изготовлен из кислых и основных огнеупоров. Емкость тигля составляет до 25 т.

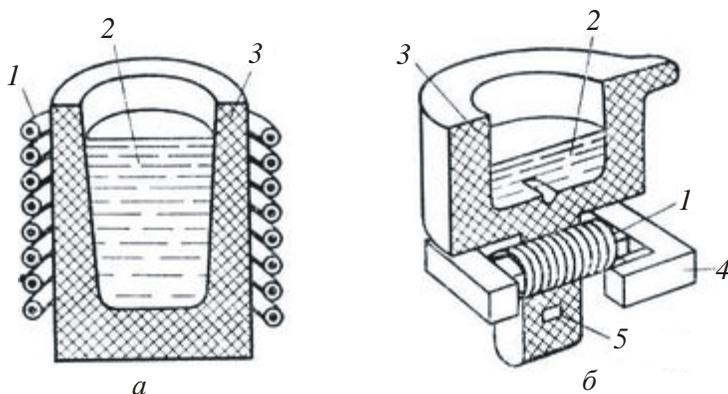


Рис. 2.9. Схемы индукционных плавильных печей:
а – тигельная; *б* – канальная; 1 – индуктор; 2 – расплавленный металл; 3 – тигель; 4 – магнитный сердечник; 5 – подовый камень с каналом тепловыделения [9]

В соответствии с заданным химическим составом металла при загрузке тщательно подбирают состав шихты. Необходимое для этого количество ферросплавов загружают на дно тигля вместе с шихтой. После расплавления шихты на поверхность металла загружают шлаковую смесь для уменьшения тепловых потерь металла и угара легирующих элементов, а также для защиты его от насыщения газами.

При плавке в кислой печи после расплавления и удаления шлака наводят новый шлак с высоким содержанием SiO_2 . Металл раскисляют ферросилицием, ферромарганцем и алюминием перед выпуском его из печи. В печах с кислой футеровкой выплавляют конструкционные стали, легированные другими элементами.

В печах с основной футеровкой выплавляют высококачественные легированные стали с высоким содержанием марганца, никеля, титана, алюминия.

Индукционные печи имеют ряд преимуществ перед дуговыми. Основными из них являются:

- отсутствие электрической дуги, что позволяет выплавлять сталь с низким содержанием углерода, газов и малым угаром элементов;

- наличие электродинамических сил, которые перемещают металл в печи, способствуют выравниванию химического состава и всплыванию неметаллических включений;

- небольшие размеры печей позволяют помещать их в камеры, где можно создать любую атмосферу или вакуум.

К недостаткам этих печей относятся:

- недостаточная температура шлака для протекания металлургических процессов между металлом и шлаком;

- малая стойкость футеровки, что приводит к частым ремонтам и остановкам.

Поэтому в индукционных печах выплавляют сталь из легированных отходов методом переplava или методом сплавления чистого шихтового железа и скрапа с добавкой ферросплавов.

Шлаки (табл. 2.6) представляют собой многокомпонентные системы, в которых окислами, определяющими состав, являются CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , FeO . Кроме того, они содержат оксиды Mn , P , Cr , Ba , S , Fe , V , Ti и др. По химическому составу в сталеплавильных шлаках 70–85 % занимают CaO , SiO_2 и оксиды железа. Кроме того, они содержат металла до 12 мас. %. В сталеплавильный шлак металл попадает главным образом в результате его переноса пузырями при кипении ванны или ее продувке инертными газами.

Таблица 2.6

Химический состав сталеплавильных шлаков [7]

Шлак	Содержание, %						
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	FeO	FeO+Fe ₂ O ₃
Конвертерный	40–55	7–18	2–6	6–10	13–14	9–17	12–28
Электро- сталеплавильный:							
первичный	32–35	19–20	2–8	11–17	1–5	1–2	11–25
конечный	42–55	17–22	4–9	14–16	1–4	0,02–0,20	1–3

Металл на предприятиях извлекается только из твердых шлаков при первичной переработке их в шлаковых отделениях и при вторичной – на дробильно-сортировочных установках. При первичной переработке шлака, осуществляемой в шлаковых отделениях сталеплавильных цехов, извлекается крупный стальной скрап, который большей частью свободен от шлаковых включений и примесей и часто не нуждается в дополнительной очистке. Зашлакованность такого скрапа обычно составляет 5–7 %. Форма этого скрапа чаще всего соответствует форме внутренней поверхности нижней части шлаковой чаши. Масса скрапа нередко достигает 2–3 т и больше. Весь крупный скрап перед возвращением в плавку разбивается или разрезается на габаритные куски.

Электросталеплавильные шлаки являются не менее ценным сырьем для использования в металлургическом производстве в качестве вторичных ресурсов. Для них существует несколько направлений утилизации как в собственном, так и в аглодоменном производстве и в строительной промышленности. Электросталеплавильные шлаки содержат значительное количество металла (до 12 %), поэтому при любом направлении их использования по всей технологической линии необходимо организовать извлечение металла. При использовании в строительстве основными видами продукции из шлаков являются щебень и граншлак. Шлак также можно использовать в собственном производстве, добавляя его в плавку взамен шлакообразующих мате-

риалов (в целях экономии извести, плавикового шпата и раскисляющих присадок). Дробленый электросталеплавильный шлак широко используется в доменном производстве в качестве флюсующей добавки и металлосодержащего материала, что положительно влияет на ход доменной плавки и производительность доменной печи [10].

2.3.3. Влияние элементного состава чугуна на плавку стали

Рассмотрим влияние кремния (Si), марганца (Mn), фосфора (P) и серы (S) на процесс выплавки стали.

Кремний (Si) при окислении выделяет тепло, но одновременно с увеличением окислившегося кремния увеличивается количество наводимого шлака и продолжительность плавки. При окислении 1 кг кремния в чугуне образуется 2 кг кремнезема, для ошлаковывания которого требуется 5 кг извести или 10 кг известняка. Повышение содержания кремния в чугуне вызывает увеличение расхода железной руды, а также уменьшение выхода годной стали (потеря металла в шлаке).

Марганец (Mn) способствует интенсификации процесса обессеривания и положительно влияет на тепловой баланс плавки.

Присутствие фосфора (P) в чугуне нежелательно, так как удаление его в процессе плавки стали затруднительно. Содержание в чугуне более 0,3 % P недопустимо, в сталях с высоким содержанием углерода – не более 0,2 % P.

Окисление фосфора и удаление его из металла имеет большое практическое значение, особенно при производстве высококачественных сталей. Фосфор является вредной примесью в стали, и даже незначительное повышение его содержания приводит к снижению ударной вязкости металла.

При высоком содержании фосфора сталь приобретает склонность к хладноломкости, т.е. к образованию трещин при деформации стали в условиях пониженных температур.

Фосфор растворен в жидком металле в виде химического соединения – фосфида железа Fe_3P .

Пентаоксид фосфора P_2O_5 – неустойчивое, легко диссоциирующее при высоких температурах соединение. Он не растворяется в металле и переходит в шлак, образуя в условиях процесса в основных электрических печах прочное соединение с оксидом кальция шлака. Чем меньше содержание марганца в металле, тем легче происходит окисление фосфора. Повышенное содержание хрома или других элементов, обладающих большим сродством к кислороду, также препятствует процессу дефосфорации металла. Кремний препятствует окислению фосфора даже в тех случаях, когда его содержание в стали составляет сотые доли процента.

В условиях кислой электропечи фосфор не удаляется. Поэтому при выплавке стали в кислых электропечах применяют шихтовые материалы, флюсующие раскислители и ферросплавы с минимальным содержанием фосфора.

Присутствие серы (S) в чугуне нежелательно, так как удаление ее связано с большими трудностями и требует дополнительных затрат времени, топлива, электроэнергии и добавочных материалов. Чугуны для литья должны содержать не более 0,06 % S для основного процесса и 0,025 % – для кислого [7].

Сера хорошо растворяется в железе и является источником сульфидных включений в стали. При малых содержаниях в металле марганца в основном образуется сульфид железа FeS , температура плавления которого – 1193 °С; температура эвтектики (30,9 % S и 69,1 % Fe) – 985 °С.

При затвердевании слитков и литых заготовок сера вызывает значительную химическую неоднородность. Источником загрязнения металла серой при выплавке стали в электропечах являются шихтовые и шлакообразующие материалы: лом, чугун, кокс, известь, плавиковый шпат, ферросплавы и др.

Повышенное содержание серы в стали приводит к образованию тонких эвтектических пленок сульфидов вокруг первичных кристаллов при затвердевании слитков и заготовок. В процессе их нагрева, горячей прокатки иковки связь между кристаллами нарушается и на поверхности металла образуются трещины. Этот порок стали носит название красноломкости. Иногда серу специально вводят в металл для повышения производительности металлорежущих станков и точности механической обработки стальных изделий. Однако допустимое содержание серы в электростали большинства марок не превышает 0,025 %.

Существенное ускорение перехода серы из металла в шлак и большая глубина ее удаления достигаются за счет значительного увеличения поверхности контакта металлической и шлаковой фаз. Для этого шлак, предназначенный для рафинирования стали, или выплавляют в специальной дуговой шлакоплавильной печи с угольной футеровкой и сливают порциями по 3–5 % от массы металла в сталеразливочный ковш перед выпуском стали из электропечи, или образуют расплавлением присадок шлакообразующих и раскислителей на поверхности ванны в самой дуговой печи и обеспечивают его преимущественный слив в сталеразливочный ковш перед выпуском плавки.

Сталь содержит определенное количество водорода, азота, кислорода и неметаллических включений в виде сульфидов, оксидов и нитридов различного состава. Как правило, высокие требования к качеству электростали означают в числе прочего и минимальное содержание в металле водорода, азота и кислорода. Существуют специальные марки стали, для которых азот используется как легирующий элемент, и его содержание в металле нормировано.

Газообразные водород, азот и кислород в твердой стали могут находиться в форме газовых пузырей или в виде твердого раствора и химических соединений. Азот для ряда сталей используют как легирующий элемент (до 0,5 %), так как он, по-

добно никелю, повышает ударную вязкость и сопротивление стали коррозии и способствует образованию в высокохромистых сталях аустенитной структуры. Легирование стали азотом осуществляют различными приемами: присадкой в металл кусков азотированных ферросплавов (содержание азота до 7 %); продувкой расплава в ковшах через погружные фурмы газообразным азотом или порошком цианамид кальция (19 % азота и 20 % углерода).

Как правило, сталь, выплавленная в дуговой печи, содержит азота больше, чем мартеновская и конвертерная сталь того же состава. Это связано с ионизацией воздуха в зоне электрических дуг и более интенсивным переходом азота в металл из шлака.

Источниками насыщения стали газами являются шихтовые материалы, легирующие (ферросплавы), раскислители, шлакообразующие и окислители (руда, агломерат и др.). Большое количество водорода вносит легковесный лом с ржавчиной, состоящей из $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Избыточное содержание в раскисленном металле перед разливкой водорода и азота приводит к образованию в слитках и непрерывно литых заготовках газовых пузырей, не заваривающихся в процессе горячей деформации металла на прокатных станах, прессах и молотах и в то же время недопустимых в готовом прокате.

С понижением температуры растворимость газов в металле резко уменьшается. При кристаллизации часть водорода удаляется из металла в атмосферу, но частично водород остается в металле в виде пузырей и раствора. После затвердевания выделение растворенного водорода из стали продолжается, сопровождаясь образованием в металле различных дефектов (флокенов, трещин и др.), приводящих к браку металлопроката.

Повышенное содержание в стали азота приводит к увеличению загрязненности металла неметаллическими включениями, снижению механических свойств стали и ухудшению ее

свариваемости. Поэтому технологические процессы выплавки, внепечной обработки и разливки электростали должны обеспечивать по возможности наибольшее удаление водорода и азота из металла и максимальное снижение его чувствительности к возникновению различных пороков матрицы (пузырей, флокенов и др.).

Максимальная растворимость кислорода в жидкой стали при температуре ее плавления не превышает 0,22 %. С повышением температуры растворимость кислорода в жидкой стали увеличивается. Кислород в стали частично находится в виде раствора, входя, главным образом, в состав неметаллических включений – оксидов (FeO, MnO, SiO₂, Al₂O₃, CaO) и ряда их соединений между собой и серой (так называемые силикаты, алюминаты, шпинели, оксисульфиды и пр.).

Кислород ухудшает механические свойства стали, снижает ее ударную вязкость при низких температурах, уменьшает временное сопротивление (прочность на разрыв), повышает неоднородность металла. Комбинированные кислородные и сернистые соединения образуют легкоплавкие неметаллические включения, располагающиеся по границам зерен. В процессе обработки давлением (прокатки иликовки) в таком металле при высоких температурах возможно образование трещин и рванин (явление краснеломкости). Содержание неметаллических включений в электростали незначительно и не превышает 0,05 %. Однако они обладают совершенно отличными от основного металла физическими, механическими и химическими свойствами. Нарушая сплошность металла, неметаллические включения вызывают местные концентрации напряжений, понижают пластические характеристики, ухудшают усталостную прочность и износостойкость. Содержание неметаллических включений в стали определяется концентрациями вредных примесей (O, S, N). Природа и форма неметаллических включений зависят от химического состава стали и используемых для раскисления материалов.

Выявляемые в электростали неметаллические включения, как правило, имеют незначительные размеры (не более 30 мкм). При ковке или прокатке слитков и литых заготовок включения с низкой температурой плавления (силикаты марганца, сульфиды железа и марганца, окисульфиды) вытягиваются в нитевидные включения разной толщины, повышая тем самым анизотропность механических свойств металла.

* * *

До настоящего времени основное количество черных металлов (более 90 %) получают по двухступенчатой схеме чугуна–сталь. По этой схеме железо из руды в ходе доменной плавки практически полностью переходит в чугун, а сталь производят из чугуна в конвертерах или сталеплавильных печах с получением отходов в виде шлака. При этом не имеет значения, с какой долей скрапа (вплоть до 100 %) была получена сталь, так как скрап, в свою очередь, был получен из чугуна.

Двухстадийный процесс, несмотря на кажущуюся сложность по сравнению с непосредственным производством стали из руды, имеет следующие преимущества: возможность получать металл заданной марки из любого железорудного материала, высокая единичная производительность агрегата, сравнительно низкий уровень материальных и энергетических затрат и др. До сих пор ни один из способов прямого получения стали из руды не выдерживал конкуренции с двухступенчатой схемой.

В России умеренно продолжается положительная тенденция к увеличению доли кислородно-конвертерного и электросталеплавильного производства в общем объеме выплавки стали, которая в 2007 г. достигла 83,6 % (в 2006 г. – 81,8 %). При этом следует отметить тенденцию к увеличению выплавки стали в электропечах. Доля электростали с 2004 г. увеличивается на 2–3 % в год, тогда как доля кислородно-конвертерной стали постепенно снижается (ежегодно в среднем на 1 %). Доля

мартеповской стали за последние 4 года сократилась с 22 % в 2004 г. до 16,4 % в 2007 г.

Возникшие дефициты источников энергии, территории, распространение производства металла в развивающихся странах, резкий рост требований к качеству металла и возросшие требования экологии заставили пересмотреть критерии успеха при получении черных металлов. Максимальная производительность труда, характерная для наиболее мощных доменных печей и конвертеров, и низкий уровень энергетических затрат в них не являются сами по себе доказательствами преимущества этих агрегатов, так как они могут не соответствовать конечным критериям эффективности при учете экологической составляющей.

При изменении технологических процессов меняется и количественный, и качественный выход металлургических шлаков. Так, замещение мартеповского производства электросталеплавильным позволяет снизить образование шлаков примерно в 6–8 раз. Наибольшим является выход доменных шлаков: на 1 т чугуна он составляет 0,6–0,5 т. При выплавке стали выход шлаков на 1 т значительно меньше: при мартеповском способе – 0,2–0,3 т, при выплавке стали в электропечах – 0,10–0,04 т. Качественный состав шлаков во многом определяется железнорудными материалами, топливом и флюсами. Поэтому целесообразно рассмотреть характеристики шлаков и их свойства для задач утилизации и использования.

Список литературы

1. Зайцев А.К., Похвиснев В.Б. Экология и ресурсосбережение в черной металлургии // Соросовский образовательный журнал. – 2001. Т. 7. № 3. – С. 52–58.

2. Конспект лекций по дисциплине «Технология конструкционных материалов» для специальности 120100 – «Технология

машиностроения» (Объем лекций – 42 часа) / сост. Н.В. Третьякова. URL: <http://elib.ispu.ru/library/lessons/tretyakova/index.html>

3. Назарова Т.С., Куприянова Н.С. Химическое производство. Металлургия. – Изд-во ВАРСОН, 2008. URL: http://www.varson.ru/chemie_ser7proizv.html

4. Вегман Е.Ф. Metallургия чугуна. М.: Metallургия, 1978.

5. Казармщиков И.Т. Производство металлических конструкционных материалов: учеб. пособие. – Оренбург: Изд-во Оренб. гос. ун-та, 2004. – С. 23–34, 42–56.

6. Явойский В.И. Теория процессов производства стали. – 2-е изд. – М., 1967.

7. Расчет шихты для выплавки легированной стали: метод. указания / сост. А.Ф. Машенко, А.В. Щекин. – Хабаровск: Изд-во Хабар. гос. техн. ун-та, 2003. С. 16–23.

8. Сталь. – 1966. – № 7. – С. 599–602

9. Вайнберг А.М. Индукционные плавильные печи. – 2-е изд. – М., 1967.

10. Андоньев С.М., Филиппев О.В. Пылегазовые выбросы предприятий черной металлургии. – Харьков: Metallургия, 1998. – 246 с.

3. ХАРАКТЕРИСТИКА ШЛАКОВ И ИХ СВОЙСТВА

Целесообразно рассмотреть характеристику и свойства шлаков черной металлургии как основу влияния на окружающую среду.

Шлаки играют важную роль в физико-химических процессах металлургического производства: они очищают металл от нежелательных примесей, предохраняют его от вредного воздействия газовой среды печи (т.е. от окисления и газонасыщения). Шлак формируется из пустой породы руды (или рудных материалов), флюсов, золы топлива, продуктов окисления обрабатываемых материалов, футеровки плавильных агрегатов. В сталеплавильном производстве шлак иногда готовят в специальной печи (так называемые синтетические шлаки) и затем обрабатывают ими сталь в процессе выпуска ее из печи или конвертера в ковш. Предварительно подготовленный шлак применяется при электрошлаковом переплаве металлов. В черной металлургии шлаки являются, как правило, побочным продуктом, который оказывает негативное влияние на окружающую среду.

Если заранее знать свойства шлаков, можно предсказать, какое влияние они окажут впоследствии при их размещении в окружающей среде.

3.1. Характеристика шлаков

3.1.1. Состав шлаков и их классификация

Основу металлургических шлаков составляют оксиды CaO , SiO_2 , MgO и FeO . Повышенное содержание SiO_2 в шлаках приближает их к кислым, а извести – к основным. По содержанию

оксидов железа, в частности FeO, шлаки разделяют на окислительные и восстановительные. Значительное количество FeO делает шлак окислительным.

Металлургические шлаки являются сложными системами, в которых присутствуют также оксиды Mn, Ba, Cr, P. Кроме FeO шлаки содержат и высшие оксиды железа Fe₂O₃ и Fe₃O₄. Сера в шлаках находится в виде сульфидов или сульфатов Ca, Mg и Fe. В отдельных случаях шлаки содержат оксиды Ti, V, V и ряд других соединений.

Оксиды, входящие в шлак, разделяют на три группы: кислотные (SiO₂, P₂O₅, SO₃, SO₄), образующие с основными оксидами соответственно силикаты, фосфаты и сульфаты; основные (CaO, MgO и FeO), образующие с кислотными оксидами соответствующие соли; амфотерные (Al₂O₃), которые в зависимости от содержания других компонентов ведут себя и как кислотные, и как основные.

В шлаках наиболее важным кислотным оксидом является SiO₂. Metallургические шлаки обычно представляют собой сплавы основных оксидов с SiO₂, которые составляют преимущественно силикатные образования и потому их иногда классифицируют по величине отношения числа атомов кислорода, содержащегося в SiO₂, к числу атомов кислорода, входящего в основные оксиды.

Для характеристики доменных шлаков широко применяют отношение CaO / SiO₂. Но в связи со значительным содержанием Al₂O₃ и MgO в шлаке используют также отношения (CaO + MgO) / SiO₂; (CaO + MgO) / (SiO₂ + Al₂O₃) и другие, более сложные. Изучение свойств многокомпонентной системы связано с большими трудностями, поэтому такую систему условно сводят к трех- или четырехкомпонентной. Результаты исследований трехкомпонентной системы пополняют сведениями о влиянии на нее других компонентов.

Металлургические шлаки разделяют по видам выплавляемого металла на доменные, мартеновские, конвертерные, электросталеплавильные, ферросплавные, ваграночные. Их можно

объединить в две группы: шлаки первичных металлургических процессов – доменные и ферросплавные, шлаки вторичных процессов – сталеплавильные и ваграночные.

Доменные шлаки. Шлакообразование является одним из важнейших процессов, протекающих в доменной печи и определяющих ее работу.

Выход доменного шлака, его состав и свойства зависят от химического и минералогического состава пустой породы железных руд, золы кокса, содержания серы в шихте, характера процесса восстановления и теплового состояния печи, а также от марки выплавляемого чугуна.

Удельный выход доменного шлака на отдельных предприятиях колеблется в широких пределах. Однако почти во всех доменных цехах выход шлака снижается в результате использования все более богатого железорудного сырья и частичной замены кокса низкосольными видами топлива.

При производстве чугунов определенного вида и постоянстве состава сырья для данного завода, а также при ровном ходе печи химический состав шлака остается сравнительно стабильным. Большинство доменных шлаков характеризуется основностью $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ в пределах 1,0–1,2 и содержанием, %, MgO и Al_2O_3 соответственно 3–20 и 5–15; S 0,5–3; Fe 0,1–1,0 и MgO 0,2–3,0. В жидких шлаках содержится некоторое количество растворенных газов. Температура шлака при выходе из доменной печи – 1450–1550 °С.

При высоком нагреве печи основность шлака увеличивается в результате восстановления и перехода в чугун большего количества Si. При холодном ходе печи основность шлака снижается с уменьшением степени восстановления Si.

Застывший основной шлак в изломе имеет светлую матовую камневидную поверхность. Количество FeO в нем при высоком нагреве печи резко уменьшается, железо почти полностью восстанавливается и переходит в чугун. В кислых и низкотемпературных шлаках содержится сравнительно много FeO.

В изломе такой шлак блестящий, стекловидный, серого цвета с переходом в черный. При горячем ходе печи образуется жидкоподвижный шлак, в ходе выпуска которого выделяется много газов.

В зависимости от соотношения $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ или $(\text{CaO} + \text{MgO}) / \text{SiO}_2$ шлаки можно подразделить на основные (преимущественно на заводах юга) и менее основные, характерные для предприятий Урала и Сибири.

С применением в шихте доменных печей офлюсованного агломерата и переходом на выплавку чугунов с более низким содержанием Mn и S на заводах юга произошло повышение основности конечных шлаков по $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ до 1,2–1,3 % и по $(\text{CaO} + \text{MgO}) / \text{SiO}_2$ до 1,30–1,35 %. Содержание Al_2O_3 и MnO в шлаках снизилось до 5,5–6,5 и 0,5–2,5 % соответственно, а MgO возросло до 3–5 %. Содержание SiO_2 в шлаках уменьшилось в связи с изменением состава пустой породы криворожских руд и снижением удельного расхода кокса.

С использованием соколовско-сарбайских руд и исключением из шихты марганцевой руды состав шлаков ряда завода Урала и востока изменился в сторону уменьшения содержания Al_2O_3 до 10,0–16,5 % и MgO до 0,2–1,0 %.

На Череповецком металлургическом комбинате (ЧерМК) при выплавке низкосернистых чугунов содержание MgO составляет 10–12 %, отношение $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ и $(\text{CaO} + \text{MgO}) / \text{SiO}_2$ – соответственно 1,0 и 1,3. Западно-Сибирский металлургический комбинат (ЗСМК) работает на рудах с магнезиальной пустой породой и повышенным содержанием Al_2O_3 . Содержание MgO в шлаках этого предприятия составляет 14–16 %, Al_2O_3 – до 18 %, отношение $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ равно 0,824–0,850. В шлаках Карагандинского металлургического комбината (КарМК) содержится до 4,6 % BaO.

При выплавке природно-легированного чугуна на Орско-Халиловском металлургическом комбинате (ОХМК) шлаки имели повышенное содержание Al_2O_3 (до 28 %). При плавке железистых бокситов на Пашийском металлургическо-цементном

(ПМЦЗ) и Алапаевском металлургическом (АМЗ) заводах образуются высокоглиноземистые шлаки, содержащие, %, 46–50 Al_2O_3 ; 7–10 SiO_2 ; 38–43 CaO .

Выплавка ванадиевого чугуна из качканарских и кусинских титано-магнетитов сопровождается получением шлаков с содержанием 8–10 % TiO_2 , 15–16 % Al_2O_3 и отношением $\text{CaO} / \text{SiO}_2 = 0,95 \dots 1,15$.

На состав и выход шлака значительное влияние оказывает зола кокса. На предприятиях Урала и востока в коксе содержится больше золы (11,2–12,1 %), чем на заводах юга (9,5 %). Поэтому в первом случае зола кокса оказывает большее влияние на состав и количество шлака. На состав и количество шлака существенно влияет сера кокса, содержание которой в донецком коксе составляет 1,7–2,2 %, в коксе кузнецких и смеси кузнецких и карагандинских или печорских углей – 0,4–0,6 %.

Сталеплавильные шлаки. Побочный продукт сталеплавильных процессов представляет собой расплав оксидов, образующихся при взаимодействии с кислородом примесей, содержащихся в чугуне и металлургическом ломе, компонентов ферросплавов, шлакообразующих, вносимых в сталеплавильную ванну для корректировки состава, миксерного и доменного шлака, поступающих с чугуном, а также от футеровки плавильных агрегатов.

Сталеплавильные шлаки обладают рафинирующим действием и очищают сталь от таких вредных примесей, как фосфор и сера. Одновременно с этим они защищают металл от окисления газовой фазой. В электрометаллургических процессах шлак дополнительно выполняет роль нагрузочного сопротивления.

Находясь в плавильном агрегате в непрерывном движении, высокотемпературный расплав разрушает футеровку за счет механического размывания ее, а также за счет химического растворения компонентов футеровки. Известно, что всякая система стремится достичь равновесного состояния. Поэтому из металла в шлак переходит ряд ценных необходимых металлу элементов,

что вызывает повышенный расход раскисляющих легирующих добавок. Кроме того, в шлаке запутывается определенное количество металла, что не только снижает общий выход годного металла, но и существенно затрудняет дальнейшую переработку шлака в продукцию, используемую в других отраслях промышленности и сельском хозяйстве.

В связи с назначением шлаков и их функциями в сталеплавильных процессах к ним предъявляют определенные требования по физико-химическим свойствам. Как правило, сталеплавильные шлаки должны быть жидкоподвижными, обладать высокими рафинирующими способностями и низкой вязкостью, а также быть инертными или минимально агрессивными по отношению к футеровке печи.

Поскольку объем производства стали в агрегатах с кислой футеровкой незначителен, в дальнейшем будут рассмотрены только основные шлаки.

В настоящее время сталеплавильные шлаки классифицируют по видам производства стали (мартеновские, конвертерные и электросталеплавильные), а также по периодам плавки (первичные и конечные). Наибольшее количество шлаков сталеплавильного производства в стране составляют мартеновские, которые подразделяются на первичные (скачиваемые в процессе плавки после подачи в агрегаты чугуна) и конечные, выпускаемые из печи в конце плавки. Удельный выход мартеновских шлаков составляет в среднем 180 кг на 1 т стали.

Относительное количество первичных и конечных шлаков зависит от вида и массы подаваемого в мартеновскую печь чугуна и колеблется в довольно широких пределах (соответственно 50–70 и 30–50 %). Первичные мартеновские шлаки имеют более низкую основность $(\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$, которая составляет 1–2 (основность конечных шлаков – 2–4).

Кроме того, первичные шлаки содержат повышенное количество оксидов железа (до 27 %) и фосфора (до 3,5 %). Содержание оксидов фосфора в первичных шлаках на комбинате

«Азовсталь» достигает 18 %. Удельный выход конвертерных шлаков составляет около 150 кг на 1 т стали. От мартеновских шлаков они отличаются повышенным содержанием оксидов Са, Mg и Fe и более высокой основностью. Конвертерные шлаки меньше различаются между собой по составу и удельному выходу. В качестве исключения можно выделить конвертерные шлаки Карагандинского, Нижнетагильского (НТМК) и Череповецкого комбинатов. На Карагандинском металлургическом комбинате конвертерные шлаки, получаемые от переработки высокофосфористого чугуна, отличаются повышенным содержанием фосфора. Процесс осуществляется со скачиванием высокофосфористого первичного шлака, в котором P_2O_5 может достигать 14 % при удельном выходе 84 кг на 1 т стали, и выпуском конечного шлака с содержанием P_2O_5 3–6 %. Удельный выход конечного шлака составляет около 97 кг на 1 т стали.

При переработке ванадийсодержащих чугунов на НТМК образуются два вида шлака: ванадиевый (содержание ванадия достигает 9 %), представляющий собой полупродукт для получения ванадия, и «стальной», получаемый при производстве конвертерной стали. Выход этого шлака небольшой и составляет всего 5–7 % от выхода стали.

Конвертерные шлаки ЧерМК отличаются более высоким содержанием оксидов железа, поскольку комбинат перерабатывает низкомарганцовистые чугуны.

Электросталеплавильных шлаков образуется значительно меньше, чем мартеновских и конвертерных. Как и мартеновские, они разделяются на первичные и конечные, удельный выход в среднем составляет соответственно 6 и 8 %. Первичные электросталеплавильные и мартеновские шлаки сходны между собой по химическому составу, конечные отличаются более высоким содержанием оксидов кальция и низкой концентрацией оксидов железа.

Составы конечных шлаков кислородно-конвертерного, мартеновского и электросталеплавильного производств несколько отличаются друг от друга по содержанию основных элементов.

Наиболее стабильны по составу конвертерные шлаки; электросталеплавильные же шлаки, напротив, имеют непостоянный химический состав, особенно по элементам, которые добавляются в шихту для придания стали специальных свойств. В табл. 3.1 приведены колебания химического состава основных шлаков на различных предприятиях страны.

Таблица 3.1

Химический состав сталеплавильных шлаков [1]

Шлак	Содержание, %							
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	FeO	FeO + Fe ₂ O ₃	
Мартеновский: первичный	24–28	24–25	4–5	8–11	6–7	1–2	13–27	
	36–38	18–34	3–4	6–12	6–11	0,4–0,7	9–20	
	конечный	36–43	14–18	5–7	11–18	5–23	0,1–0,7	11–22
		38–53	15–20	2–9	8–11	4–9	0,6–1,5	10–16
Конвертерный	40–55	7–18	2–6	6–10	13–14	9–17	12–28	
Электросталеплавильный:								
	первичный	32–35	19–20	2–8	11–17	1–5	1–2	11–25
	конечный	42–55	17–22	4–9	14–16	1–4	0,02–0,20	1–3

Наибольшую долю в сталеплавильных шлаках составляют CaO и SiO₂. Обычно их отношение в первом приближении рассматривается как степень основности: при CaO / SiO₂ < 1,5 шлаки считаются низкоосновными; при 1,6–2,5 – среднеосновными, а при > 2,5 – высокоосновными.

При большой концентрации в шлаках Al₂O₃ и P₂O₅ последние учитываются как компоненты, снижающие основность шлака.

Ферросплавные шлаки. Производство ферросплавов основано на процессах восстановления элементов из оксидов, входящих в состав руды или концентрата, и сопровождается неизбежным образованием шлака. Восстановителем служат углерод, кремний, алюминий. Количество и свойства шлака зависят от

технологии процесса, вида и качества используемого сырья, марки выпускаемого сплава, состава футеровки плавильного агрегата.

Существенным источником образования шлака являются невосстановленные оксиды ведущего элемента. Обычно их содержание в шлаке значительно превышает равновесные концентрации, для достижения которых требуется длительная выдержка расплавов, что сопряжено со снижением производительности плавильного агрегата и разрушением его футеровки. Во избежание этого подбирают технологический режим, обеспечивающий высокую производительность и максимально возможную степень восстановления ведущего элемента. Однако и при этом значительная часть невосстановленного оксида металла переходит в шлаковый расплав. Кроме того, со шлаком уносятся металлические включения, количество которых зависит от физико-химических свойств жидкого шлака при температурах выпуска.

В шлак переходят примеси шихтовых материалов – руды, восстановителя, флюсующих, рафинирующих и других добавок, используемых при производстве ферросплавов. Наряду с оксидами ведущих элементов, подлежащих восстановлению, руды и концентраты содержат сопутствующие соединения, которые по термодинамическим условиям процесса не восстанавливаются и переходят в шлак.

Поступают в шлак и оксиды различных добавок, которые, взаимодействуя с компонентами руд, концентратов и восстановителя, а также с металлическим расплавом, образуют сложные трудновосстановимые соединения.

В результате разрушения огнеупорной футеровки плавильных агрегатов и приемников расплавов в шлак поступает некоторая часть оксидов алюминия, кремния и других элементов, входящих в состав футеровки. Количество шлака в различных технологических процессах изменяется в весьма широких пределах. Отношение массы выпущенного из печи шлака к массе полученного сплава, выражающее кратность шлака, зависит от концентрации оксида ведущего элемента в рудах и concentra-

тах, степени восстановления этого оксида, количества флюсов и других добавок, вводимых с шихтой, полноты осаждения капель восстанавливаемого металла, а также характера и степени использования восстановителя. Некоторые процессы выплавки ферросплавов теоретически являются бесшлаковыми. К ним относится производство ферросилиция, двухстадийного ферросиликохрома, углетермического силикокальция, кремния металлического. В этих процессах предполагается восстановление всех компонентов шихты. Однако наличие примесей в шихте и неполное восстановление оксидов исходных материалов приводят к образованию некоторого, часто незначительного количества шлака с кратностью 0,05–0,10. При шлаковых процессах, к которым относится производство феррохрома, ферромарганца, силикомарганца, металлического марганца, ферросиликокальция, ферротитана и других сплавов, кратность шлака составляет 0,8–4,0.

Шлаки от производства марганцевых ферросплавов составляют по количеству около 57 % от общего выхода ферросплавных шлаков. По виду марганцевых ферросплавов различают шлаки ферромарганца, силикомарганца и марганца металлического. Значительное количество углеродистого ферромарганца выплавляют флюсовым методом в доменных печах. В электропечах производят углеродистый и среднеуглеродистый ферромарганец флюсовым и бесфлюсовым методами.

При производстве марганцевых ферросплавов со шлаками теряется до 31 % марганца. Основная доля марганца (22,2 %) теряется с отвальными шлаками.

Известно, что при производстве марганцевых ферросплавов основность шлака оказывает существенное влияние на распределение марганца между металлом и шлаком. Чем выше содержание оксида кальция в шлаке, тем полнее идут реакции замещения MnO в силикатах. Однако при основности $CaO / SiO_2 > 1,5$ увеличиваются вязкость и тугоплавкость шлака, что затрудняет его выпуск из печи.

Таблица 3.2

**Химический состав шлаков от производства
марганцевых ферросплавов, % [1]**

Элемент шлака	Доменный фер- ромарган- ец	Электропечной ферромарганец		Силико- марганец	Марганец металличе- ский
		флюсовый	бесфлюсо- вый		
Mn	6–10	11–14	35–40	13–18	14–17
SiO ₂	29–32	32–36	27–29	45–50	27–30
CaO	40–45	36–40	9–10	12–19	43–47
MgO	7–10	2–5	1–3	2–5	2–5
Al ₂ O ₃	6–9	4–6	3–5	6–9	2–4
FeO	0,7–0,9	0,3–0,6	0,7–0,9	0,4–0,7	0,1–0,6
S	2,7	0,6–0,9	0,1–0,2	0,8–1,3	0,1–0,2
P	–	0,003–0,007	0,01–0,02	0,004–0,010	0,003–0,005
F	0,6	–	–	–	–
K ₂ O + Na ₂ O	–	1–2	–	2–5	1–2

При выплавке доменного ферромарганца (расход кокса свыше 1800 кг на 1 т сплава) концентрация серы в отвальных шлаках достигает 2,5–3,0 %, что значительно снижает их вязкость и позволяет вести процесс при сравнительно высокой (1,7–1,8) основности шлака и низком (6–8 %) содержании MnO. Для этих же целей в шихту для выплавки доменного ферромарганца присаживают плавиковый шпат в количестве 20–38 кг на 1 т сплава. Кратность шлака при этом составляет 1,2. Типичный состав отвального шлака доменного ферромарганца представлен в табл. 3.2.

Благодаря низкому расходу кокса в электропечах (420–450 кг на 1 т ферромарганца) содержание серы в шлаках от производств электротермического ферромарганца не превышает 0,4–0,6 %. Поэтому разжижающее действие серы здесь незначительно меньше. В то же время вязкость шлака оказывает большое влияние на условия разделения и осаждения жидких капель металла,

а также тепло- и массообмен между слоем ферромарганца и шлаковым расплавом. Шлак должен быть высокоосновным, чтобы обеспечить необходимые условия для наиболее полного восстановления MnO , и вместе с тем иметь сравнительно низкую вязкость. Положительное влияние в этом плане оказывает использование в шихте при выплавке углеродистого ферромарганца пирита или высокосернистого кокса, щелочных алюмосиликатов и доломитизированного известняка.

Ферромарганец можно выплавлять и бесфлюсовым способом. Большой опыт промышленного производства ферромарганца таким способом имеется на Зестафонском заводе ферросплавов при использовании чиатурского марганцевого концентрата, удельное содержание фосфора (P/Mn) в котором не превышает 0,0039 %. При этом восстановитель (кокс) задают в шихту из расчета получения стандартного сплава и высокого содержания MnO в шлаке (38–42 %). Получаемый высокомарганцевистый шлак с весьма низким содержанием фосфора используется самостоятельно или в смеси с исходными марганцевыми концентратами для выплавки силикомарганца с пониженным содержанием фосфора. Такая технология обеспечивает высокое извлечение марганца и низкое содержание в отвальных шлаках. Однако получать стандартный по фосфору ферромарганец (менее 0,35 % P) бесфлюсовым методом с использованием никопольских концентратов трудно. Поэтому действующая на Никопольском заводе ферросплавов технология предусматривает присадку в шихту флюсов.

Обычно основность шлака при флюсовом способе выплавки ферромарганца в электропечах находится в пределах 1,1–1,3. При этом содержание марганца в шлаке составляет 11–14 % (см. табл. 3.2), а кратность шлака достигает 1,3–1,5.

При выплавке силикомарганца состав шлака должен обеспечивать не только высокое извлечение марганца (обычно 70–75 %), но и достаточно высокое (40–45 %) извлечение кремния. Стрем-

ление повысить активность марганца за счет добавки СаО при основности шлака менее 1,0 термодинамически не оправдано, поэтому основность шлака при выплавке силикомарганца находится обычно в пределах 0,3–0,5 (см. табл. 3.2).

Шлаки силикомарганца обладают более высокой вязкостью, чем шлаки ферромарганца, что обуславливает потери марганца с корольками сплава до 8,6 %. Снижение потерь марганца со шлаками силикомарганца при относительно высоком извлечении кремния в сплав получают за счет введения в шихту щелочных алюмосиликатов и серосодержащих материалов. Кратность шлака при выплавке силикомарганца составляет 1,1–1,4.

Наибольшие потери марганца имеют место со шлаками при производстве металлического марганца, выплавка которого основана на восстановлении марганца бесфосфористого марганцевого шлака кремнием предельного силикомарганца. Термодинамические исследования и экспериментальное изучение реакции восстановления MnO кремнием показали, что равновесная концентрация MnO находится на уровне 15–17 % при основности шлака 1,5–1,6 (см. табл. 3.2). Именно это является одной из главных причин больших потерь марганца (до 40 %) при получении его электросиликотермическим методом. Кратность шлака достигает 3,5–4,0 в зависимости от выплавляемой марки сплава.

3.1.2. Роль химических элементов в формировании структуры шлаков

Ранее было отмечено, что координационное состояние катионов является одной из важнейших структурных характеристик силикатов.

Понятие о координации катионов в кристаллохимии принимается как главнейший и руководящий принцип, лежащий в основе теории строения.

Сходство между структурами кристаллических и стеклообразных силикатов заключается в существовании в обоих состоя-

ниях непрерывного кремнекислородного каркаса и в координационном принципе расположения ионов относительно друг друга. В этом смысле считается возможным говорить о своего рода кристаллохимии.

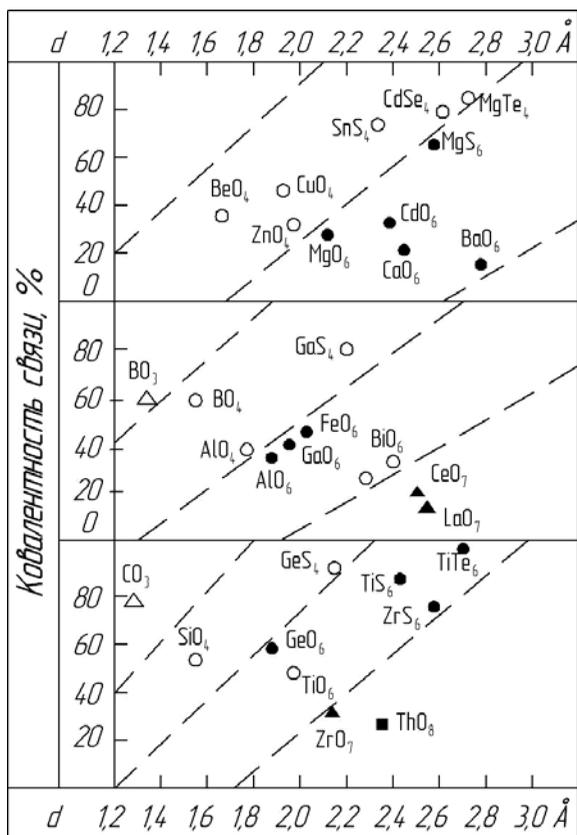


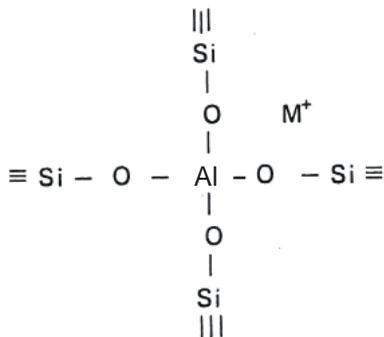
Рис. 3.1. Зависимость координационного числа атомов от величины межатомных расстояний и ковалентности связи в бинарных соединениях кристаллических силикатов и других ионных соединений [1]

Главным фактором, определяющим координационное число данного атома, является прочность его химической связи

с окружающими атомами, которая зависит от межатомных расстояний, валентности атомов и степени ковалентности связи. Поля устойчивости координационного числа для бинарных соединений различных валентных типов выражаются в d и k , причем с увеличением d координационное число в некотором интервале скачкообразно возрастает, а с повышением степени ковалентности уменьшается. Как видно из рис. 3.1, легкость перехода от одного координационного числа к другому зависит от близости их к критической области, т.е. от расстояния между соответствующими им точками и пограничной линией поля устойчивости.

Учитывая, что основными элементами, входящими в состав доменных шлаков, наряду с кальцием и кремнием являются алюминий, магний, сера, а для некоторых шлаков и титан, рассмотрим их роль в формировании структуры шлаков. Роль микропримесей в формировании структуры шлаков обстоятельно изучена и обобщена в работах различных авторов.

Алюминий. По величине отношения ионного радиуса алюминия к кислороду (0,43) алюминий может быть стеклообразователем и модификатором и соответственно занимать тетраэдрические и октаэдрические позиции в структуре стекла. В щелочных стеклах алюминий входит в структуру стекла в тетраэдрической координации и замещает Si^{4+} в зависимости от количества щелочных или щелочноземельных катионов в стекле. Дело в том, что в отличие от атома кремния, у которого в валентном слое четыре электрона $3s^2p^2$, обеспечивающих расположение атомов кислорода по вершинам тетраэдра за счет образования ковалентной связи типа sp^3 , атом алюминия имеет в валентном слое всего три электрона $3s^2p^1$, и для образования связи sp^3 необходим дополнительный кислород, который вносится щелочным катионом. При этом для компенсации одного лишнего отрицательного заряда у кислорода щелочной катион располагается возле него по схеме



При молярном отношении $R_2O / Al_2O_3 = 1$ все атомы алюминия замещают атомы кремния в сетке стекла с образованием тетраэдров (AlO_4). Если отношение $R_2O / Al_2O_3 < 1$, то часть атомов алюминия переходит в шестерную координацию.

Возможность существования алюминия в шлаках в различных координациях подтверждена во многих исследованиях. Основными оксидами шлаков являются CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , поэтому о структурном состоянии Al^{3+} в шлаке судят на основании данных о физико-химических свойствах шлаковых расплавов и стекол системы $CaO-Al_2O_3-SiO_2$.

При изучении вязкостных характеристик шлаков указанной системы было обнаружено, что глинозем, когда он частично заменяет CaO , повышает вязкость шлаков, богатых CaO и SiO_2 , причем CaO является единственным компонентом, разжижающим смесь. Влияние глинозема на вязкость шлака становится все менее и менее выраженным по мере приближения к линии $CaO / Al_2O_3 = 1$. Оно совсем пропадает рядом с этой линией и меняет знак при высоких концентрациях глинозема. Молярное отношение $CaO / Al_2O_3 = 1$ является минимальным с точки зрения количества кислорода, необходимого для тетраэдрического устройства всех ионов Al^{3+} в шлаке. Таким образом, тройная диаграмма $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ делится линией $CaO / Al_2O_3 = 1$ на две области: область, где Al^{3+} находится преимущественно в четверной координации (высокая концентрация CaO), и об-

ласть, где Al^{3+} преимущественно находится в шестерной координации (низкая концентрация CaO).

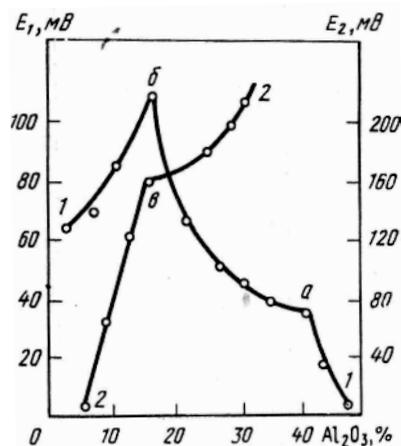
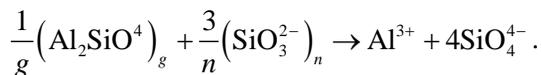


Рис. 3.2. Зависимость э.д.с. от содержания Al_2O_3 при $1450\text{ }^\circ\text{C}$: 1 – $40\% \text{ CaO} + 9\% \text{ MgO}$; содержание Al_2O_3 и SiO_2 переменено; 2 – $36\text{--}38\% \text{ SiO}_2 + 14\% \text{ MgO}$; содержание CaO и Al_2O_3 переменено [1]

Вместе с тем, изучая электродвижущую силу (э.д.с.) расплавов системы $CaO\text{--}Al_2O_3\text{--}SiO_2\text{--}MgO$ при $CaO\ 40\%$ и $Mg\ 10\%$, О.А. Есин и Б.М. Ленинских установили, что на изотерме э.д.с. (рис. 3.2) при содержании $Al_2O_3\ 17\text{--}19\%$ имеется излом, который показывает изменения координационного числа алюминия. Переход иона алюминия из четверной (анионной) координации в шестерную (катионную) происходит по схеме



При этом, в соответствии с изложением авторов, по кривой 1–б–а–1 переход алюминия из четверной координации в шестерную идет по линии б–а к а–1. Если отметить, что в этом направлении увеличивается SiO_2 при постоянном содержании

(40 % CaO + 10 % MgO), то получается, что переход алюминия в шестерную координацию происходит при более кислых составах.

В то же время методом электронного парамагнитного резонанса показано, что в шлаках системы CaO–Al₂O₃–SiO₂ (при CaO / Al₂O₃ > 1) имеются области, в которых алюминий играет преимущественно роль катиона-модификатора. Это, видимо, обусловлено тенденцией силикатных расплавов к метастабильной ликвации, в результате которой в расплаве образуются участки с геометрически неупорядоченным скоплением однотипных структурных единиц, названных аморфитами и связанных прослойками неупорядоченного вещества. В исследованиях характера неоднородности стекла установлены относительно большие области, обогащенные щелочными и щелочноземельными металлами. При этом основность упорядоченных участков выше, чем неупорядоченных. В связи с этим можно предположить, что в расплавленных шлаках с высокими концентрациями кальция и кремния имеются области с повышенной концентрацией катионов кальция, окруженных прослойками из глиноземисто-кремнеземистого состава с низким содержанием кальция. Если в этих составах не соблюдается условие CaO / Al₂O₃ > 1, то в них не хватает компенсирующих электроположительных ионов кальция для тетраэдрического устройства всех атомов алюминия, которые находятся преимущественно в шестерной координации. В составах с низким содержанием SiO₂ большое количество CaO обеспечивает преимущественное тетраэдрическое устройство атомов алюминия.

Титан. Длительное время считалось, что обладающий сравнительно большим ионным радиусом атом титана располагается в кристаллах лишь в октаэдрической координации по кислороду. Затем появилось сообщение, в котором отмечалась четверная, а также пятерная координация титана в силикатах.

Некоторые авторы считают, что в щелочных средах титан может изоморфно замещать кремний в тетраэдрической коорди-

нации. Другие придерживаются противоположного мнения, утверждая, что у щелочно-силикатных стекол в широком диапазоне концентраций TiO_2 отсутствует изменение координационного числа титана. Роль щелочных окислов в механизме образования титаносодержащих стекол сводится к снабжению стекла дополнительными кислородными ионами, способствующими разрыву соединенных через общие ребра октаэдров TiO_6 и соединению их через вершины, что облегчает процесс стеклования. Таким образом, по мнению авторов, при одном и том же координационном числе титан может выступать и модификатором (октаэдры соединены через ребра), и стеклообразователем (октаэдры соединены через вершины).

При рассмотрении вопроса о координации титана на основе квантово-механических представлений о направленных валентностях показано, что титан может находиться как в тетраэдрической (состояние d^3s), так и в октаэдрической (состояние d^2sp^3) координации и входить как в анионную, так и в катионную часть структуры стекла. Для стекол кордиеритового состава методом электронного парамагнитного резонанса Л.А. Орловой установлено, что положение Ti в структуре стекла в зависимости от его содержания претерпевает существенное изменение. При малом содержании TiO_2 (до 3 %) титан находится в основном в катионной части стекла, занимая структурные положения, в которых комплексы (TiO_6) имеют пониженную симметрию. Дальнейшее увеличение TiO_2 способствует их переходу в анионную часть стекла в положение стеклообразователя. При 20 % TiO_2 изменение характера ликвации сопровождается полным переходом ионов Ti^{4+} в положение стеклообразователя.

В реальных доменных шлаках, когда условия плавки способствуют частичному восстановлению четырехвалентного титана до трехвалентного, в формировании структуры шлака принимает участие как четырех-, так и трехвалентный титан.

Совместное применение химического анализа и метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) позволило выяснить, что в шлаках, содержащих в среднем 8 % титана в пересчете на TiO_2 , около половины его находится в трехвалентной форме, причем преимущественно Ti^{3+} занимает тетраэдрические позиции в структуре шлакового стекла.

Данные ЭПР показали, что по мере увеличения в шлаке TiO_2 (Ti^{4+}) до 4 % увеличивается доля титана как модификатора его структуры. Увеличение содержания TiO_2 сверх этого количества приводит к переходу его в анионную часть структуры шлака.

Необходимо отметить, что так называемая граница перехода титана из положения, при котором он преимущественно находится в октаэдрической координации, в положение тетраэдрическое зависит от основности шлака, причем с ростом основности граница перехода $Ti^{VI} \rightarrow Ti^{IV}$ смещается в сторону больших значений TiO_2 .

Магний. Ион магния близко расположен к критической области, определяющей возможность перехода из одной координации в другую (см. рис. 3.1). Имеется значительное количество кристаллических соединений, в которых ион магния находится как в шестерной, так и четверной координации. Так, в периклазе, энстатите, диопсиде, а также кордиерите ионы магния имеют шестерную координацию по кислороду; в кристаллах шпинели, в мелилите и в окерманите – четверную.

О координации магния в шлаках имеются довольно ограниченные сведения.

На основе изучения упругих свойств, микротвердости и физико-механических свойств доменных шлаков установлено, что по мере увеличения содержания MgO в шлаковом стекле до 14 % упругие свойства и микротвердость увеличиваются, а при 16 % MgO – уменьшаются. Наблюдаемая закономерность объясняется различной координацией магния: при концентрации MgO до 14 % магний выступает преимущественно в роли моди-

фикатора, а при дальнейшем увеличении концентрации MgO атом магния начинает играть роль связующего звена между кремнекислородными тетраэдрами.

Для синтетических шлаков системы CaO–MgO–SiO₂–Al₂O₃, лежащих в областях, рациональных по вязкости и обессери- вающей способности, методом ИК-спектроскопии авторами ус- тановлено, что при низком содержании Al₂O₃ (5 %) увеличение MgO более 10 % приводит к переходу магния в положение стек- лообразователя. Для шлаков, содержащих 15 % Al₂O₃, такая кар- тина наблюдается лишь при увеличении MgO (более 20 %). Та- ким образом, положение катиона магния в структуре шлака мо- жет изменяться в зависимости от химического состава шлака, и главным образом, от содержания в нем Al₂O₃.

Кремний – основной структурный элемент при формиро- вании шлака. Отношение радиуса кремния к радиусу кислорода равно 0,29, что обуславливает тетраэдрическое окружение Si⁴⁺ кислородными ионами. Действительно, за исключением мине- рала стишовита – модификации SiO₂ со структурой рутила и пи- рофосфата кремния, где кремний имеет октаэдрическую коор- динацию, – в большинстве случаев кремний обладает коорди- национным числом по кислороду, равным четырем. При этом образуются кремнекислородные тетраэдры, способные к поли- меризации через общие кислородные вершины.

Сера. Строение и состав оксидных расплавов и стекол, со- держащих сульфиды, представляет интерес для геохимии, метал- лургии и при производстве шлакоситаллов, где сульфиды исполь- зуются как катализаторы кристаллизации. В настоящее время на- коплен обширный материал по растворимости серы в оксидных расплавах. В целом отмечается, что с увеличением основности оксидных расплавов растворимость серы повышается.

Вместе с тем относительно механизма растворения серы в оксидных расплавах имеются принципиально различные точки зрения. Есть данные о том, что сера в силикатных расплавах

присутствует в виде молекулярно диспергированного аниона, например сульфоферрита (FeS_2), или в виде молекулярных группировок S-S-Fe .

На основе анализа структуры силикатных расплавов с позиции теории поликонденсации и рассмотрения на этой основе механизма растворения в них серы считается, что замещение кислорода серой наиболее вероятно в структурных группировках $\text{Me} = \text{O}$, т.е. при наличии в расплаве свободного кислорода O^{2-} . Формы нахождения кислорода ($\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$ и $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Me}$), как более прочно связанные, не играют существенной роли в реакции обмена.

По данным некоторых исследователей, сера в расплавах замещает кислород в связи Si-O , что обусловливается неравноценностью ее энергии внутри тетраэдрической ячейки.

Как видно из приведенного анализа, вопрос о структурном положении серы в оксидных расплавах является дискуссионным. Поэтому необходимы дальнейшие исследования с учетом того, что существуют особенности электронного строения серы, определяющие отличие сульфидов от оксидов. Это, прежде всего, меньшая энергия ионизации валентных состояний $3s$ -, $3p$ - и $3d$ -орбиталей серы, в связи с чем они сильнее перекрываются орбиталями металлов, что проявляется в увеличении ковалентности связи. Координационные возможности серы повышены по сравнению с кислородом: наряду с координационными числами 2, 3, 4 для нее возможны пятерные, шестерные, семерные и более высокие координации. Эти особенности приводят к тому, что ковалентные связи S-S образуют комплексные гантельные дисульфидные радикалы S_2^{2-} , возникающие под влиянием взаимодействия с d -орбиталями.

О возможности сульфидной серы входить в решетки ионных кристаллов в виде различных ионов S^- , S^{2-} , S_2^{2-} , в которых она выступает в различной степени окисления и полимеризации, свидетельствуют данные исследований.

3.1.3. Фазовый состав шлаков

Доменные шлаки. В основных доменных шлаках преобладающими кристаллическими фазами является мелилит, представляющий собой твердый раствор окерманита $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ и геленита $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, а также двухкальциевый силикат $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. В кислых шлаках кроме мелилита, содержатся волластонит $\beta\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и анортит $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$. Однако и в основных доменных шлаках возможно присутствие минералогических образований типа $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ или $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, и наоборот, в кислых шлаках обнаруживают минералы с большим содержанием CaO, например $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$. Алюминаты встречаются редко, только в сильно основных шлаках при низком силикатном модуле, и обнаруживаются главным образом в виде алюминатов кальция. Шпинель $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ встречается только в шлаках с повышенным содержанием MgO и глинозема. Доменные шлаки, особенно основные, содержат также серу в виде сульфидов, главным образом CaS, MnS, FeS, реже MgS.

Минералогический состав доменных шлаков сильно изменяется в зависимости от их основности.

За последние годы в доменных шлаках некоторых предприятий повысилось содержание MgO, а при выплавке титаномагнетитовых руд содержание TiO_2 в шлаках достигает 10 %. Особенности изменения фазового состава этих шлаков при их охлаждении не нашли должного отражения в литературе.

Для шлаков с высоким содержанием MgO весьма важным является вопрос о возможности кристаллизации в шлаках периклаза. Считается, что шлаки, в которых периклаз является первичной фазой, чаще всего имеют химический состав, лежащий близ границы фазы периклаза. В случаях, когда это не имеет места, температуры ликвидуса оказываются сравнительно высокими. Шлаки подобного состава не выполняют своих ме-

таллургических функций в доменном процессе, поскольку их действительная вязкость слишком высока при нормальной температуре доменного процесса.

В институте металлургии им. А.А. Байкова проведены комплексные исследования свойств синтетических шлаков системы $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Эти исследования позволили на псевдотройных диаграммах (разрезы при 5–30 % Al_2O_3) нанести области наиболее устойчивых по вязкости шлаков и линии одинаковой серопоглотительной способности (изосульфы).

Для определения возможности появления в шлаках периклаза полученные области оптимальных составов конечных доменных шлаков (как по вязкости, так и по обессеривающей способности) нанесены на диаграммы, представляющие собой разрезы тетраэдра $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, сделанные параллельно плоскости CaO-MgO-SiO_2 с интервалом содержания глинозема 5 %. При этом на диаграммы нанесены также поля кристаллизации минералов этой системы.

Установлено, что при содержании 5 % Al_2O_3 повышение MgO до 20 % исключает возможность появления в шлаке периклаза. В основном шлаки находятся в области кристаллизации мелилита. Для составов, лежащих в области первичной фазы мервинита и частично монтichelлита, граничащих с областью периклаза, также нет опасности появления периклаза, так как жидкие фазы при охлаждении от температуры ликвидуса расположены на линиях, которые не пересекают границы зоны периклаза. При содержании 10 % Al_2O_3 область оптимальных составов по вязкости весьма незначительно заходит в область кристаллизации периклаза, однако ввиду эффективной обессеривающей способности шлака опасность появления периклаза при охлаждении шлака отсутствует. В основном составы шлака лежат в области кристаллизации первичной фазы мелилита, мервинита, монтichelлита и частично форстерита.

Аналогичное положение вещей можно отметить и для шлаков с 15 и 20 % Al_2O_3 , т.е. когда область оптимальных по вязко-

сти шлаков незначительно переходит границу кристаллизации периклаза. Ввиду обессеривающей способности вероятность появления периклаза незначительна. По мере увеличения Al_2O_3 область составов шлаков перемещается в зону, где шпинель кристаллизуется, как первичная фаза.

Оптимальные составы конечных доменных шлаков, целесообразные по структуре координационных комплексов в шлаковых расплавах с содержанием 16–17 % Al_2O_3 и ниже, дают возможность формироваться шлакам различной основности (1,26–0,83) с различным содержанием MgO (5–18 %).

Практический опыт Западно-Сибирского металлургического комбината в начале 70-х гг. XX в. показал возможность достаточно эффективной работы доменной печи объемом 2000 м^3 при выплавке качественных по сере передельного и литейного чугунов на магнезиально-глиноземистых шлаках с содержанием до 18–22 % MgO и 13–16 % Al_2O_3 .

Исследование фазового состава медленно охлажденных магнезиальных шлаков ряда предприятий позволяет сделать вывод, что они не содержат свободного оксида магния в виде периклаза. Оксид магния входит в окерманит ($2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$), монтичеллит ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$), магнезиальную шпинель ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), мервинит ($3 \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$).

Особенности минералогического состава шлаков от выплавки титано-магнетитовых руд обусловлены присутствием в шлаках оксидов титана. При скорости охлаждения, близкой к равновесной, из расплава в следующей последовательности кристаллизуются: байковит ($2\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{TiO}_3 \cdot \text{SiO}_2$; $N = 1,746 + 0,003$), перовскит ($\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$), шпинель, мелилит, титанавгит, диопсид, карбонитриды ($\text{TiN} \text{--} \text{TiC}$). При этом байковит кристаллизуется в виде удлиненно-призматических зерен с резким плеохроизмом, а перовскит присутствует в двух генерациях. Первая генерация – крупные крестообразные или конвертообразные зерна размером до 200 мкм с высоким рельефом. Показатель преломления $N = 1,770$, цвет сероватый. В крупных

зерна наблюдаются двойники прорастания и двойное лучепреломление с аномальными цветами интерференции. Вторая генерация перовскита кристаллизуется в виде эвтектических востков в мелилите. Титанавгит заполняет промежутки между зернами мелилита, перовскита и байковита.

Анализ фазового состава титаносодержащих шлаковых стекол, кристаллизующихся при разных температурах в окислительной и восстановительной атмосферах, показал, что с увеличением температуры отжига некоторые процессы, происходящие при кристаллизации независимо от газовой среды, носят общий характер. Так, сохраняется порфиристая структура шлака, т.е. высокотемпературные минералы, образовавшиеся при его переохлаждении, наблюдаются в виде порфиристых выделений при всех температурах отжига (исключение составляют карбонитриды титана). Кроме того, наблюдается девитрификация стекла, образование обособлений, гнезд, скелетных форм роста мелилита, выделение мелкозернистого агрегата зерен мелилита и перовскита второй генерации. Сохраняется также одинаковый порядок кристаллизации; шпинель – перовскит первой генерации – мелилит – перовскит второй генерации.

В то же время в зависимости от характера газовой среды имеются и существенные различия. Так, окислительная среда способствует более интенсивной кристаллизации основных минералогических фаз – мелилита и перовскита. Причем в первом случае эта разница наиболее четко проявляется в области температуры до 1000 °С, во втором – при температуре 1100–1200 °С. Если кристаллизация перовскита второй генерации при окислительном отжиге завершается уже при 1100 °С, то в восстановительной среде этот процесс начинается лишь при 1200 °С. Количество карбонитридов титана в окислительной среде с повышением температуры уменьшается, а в восстановительной среде остается постоянным для всего интервала температур.

Различие в характере кристаллизации титаносодержащего шлака объясняется изменением валентного состояния титана.

Видно, что в процессе окислительного отжига происходит увеличение четырехвалентного титана за счет окисления низких оксидов титана, причем наиболее интенсивно – при 1100–1200 °С. В восстановительной среде количество четырехвалентного титана практически не меняется. Увеличением TiO_2 в шлаке, по-видимому, и объясняется то, что количество перовскита ($CaO \cdot TiO_2$) при окислительном отжиге по сравнению с восстановительным возрастает, а кристаллизация перовскита второй генерации происходит при более низкой температуре. Интересно отметить, что в фазовом составе исследованных проб шлаков нет минералов, содержащих трехвалентный титан. Можно предположить, что он растворен частично в шпинели и других фазах. В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что в окислительной среде (при 1100–1200 °С) наблюдается изменение состава шпинели, характеризующееся увеличением показателя преломления и изменением цветовой окраски до зеленоватой.

Сталеплавильные шлаки. Основные мартеновские шлаки содержат: ларнит $2CaO \cdot SiO_2$; марганцово-железистый монтичеллит $CaO(Mg, Fe, Mn)O \cdot SiO_2$; мервинит $3CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$, $3CaO \cdot SiO_2$ (высокоосновные шлаки); двухкальциевый феррит $2CaO \cdot Fe_2O_3$; браунмиллерит $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$; шпинели $(Mg, Fe, Mn)O \cdot (Al, Fe, Cr, Mn)_2O_3$; железистый геленит $2CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot SiO_2$; периклаз MgO ; свободную известь CaO ; твердые растворы свободных оксидов $(Fe, Mn, Mg)O$ (RO-фаза); ольдгамит CaS ; троилит FeS ; алабандин MnS и др.

На основе химического анализа и данных о петрографическом составе определено содержание главных минералов, входящих в состав мартеновских шлаков, %: 25–50 двухкальциевого силиката $2CaO \cdot SiO_2$; 30–40 мервинита $3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$; 15–25 геленита $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$; 7–20 шпинелей $MgO \cdot Al_2O_3$ и $FeO \cdot Al_2O_3$; 4–6 периклаза MgO ; 5–2 ольдгамита CaS ; 11–19 магнетита Fe_3O_4 ; 13–20 монтичеллита $CaO \cdot MnO \cdot SiO_2$

Минералогический состав мартеновских шлаков существенно зависит от их основности.

Основные электропечные сталеплавильные шлаки делят на шлаки окислительной и восстановительной плавки. Различают четыре типа шлаков окислительной плавки. Первый тип – высокоосновные шлаки. В них преобладают $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и RO-фаза, содержатся также твердый раствор $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3-2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, малые количества CaO, фтор-апатита и CaF_2 , возможен куспидин. Во втором, более распространенном типе шлаков главными минералами являются α - и β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и RO-фаза. В твердом растворе $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, по-видимому, содержится небольшое количество P_2O_5 и мервинита. Третий тип – мервинитовые шлаки с малым содержанием RO-фазы и $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. К четвертому типу относят мервинито-монтичеллитовые шлаки.

Электропечные шлаки восстановительной плавки по минералогическому составу также подразделяют на четыре типа. Первый тип – высокоосновные белые шлаки с преобладанием $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, свободной извести и малым содержанием периклаза, CaF_2 и $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Второй тип – рассыпающиеся шлаки, богатые двухкальциевым силикатом, – содержат в очень небольших количествах периклаз, CaF_2 и алюминаты кальция. Третий тип характеризуется наличием мервинита при очень небольшом количестве CaF_2 . Четвертый тип – высокоосновные шлаки, состоящие из CaC_2 и свободной извести.

Ферросплавные шлаки. Шлаки от выплавки малоуглеродистого феррохрома флюсовым методом состоят из хромовой шпинели, мервинита и мелилита. Силикатная часть может состоять из оливинового минерала $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2-2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ и геленита или мелилита, или из пироксена и оливина, или же, наконец, только из пироксена и стекла. Стекло, богатое кремнекислотой, содержит наряду с MgO большое количество Al_2O_3 и Cr (в шлаках бесфлюсовой плавки).

Существенной составной частью шлаков от выплавки ферромарганца является тефроитовый минерал, представляющий собой твердый раствор $2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ и $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ с небольшой

добавкой $2(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}\cdot\text{SiO}_2$. Сопутствует ему при высоком содержании оксидов марганца манганозит MnO , гаусманит Mn_3O_4 , марганцевая шпинель и перовскит. В шлаках с повышенным содержанием Al_2O_3 существенную роль играет также мелилит с включениями сульфидов (MnS , CaS , FeS). В более кислых шлаках присутствует стекло.

Ваграночные шлаки. Ваграночные шлаки относят к категории кислых. От доменных кислых шлаков они отличаются значительным содержанием FeO и MnO , а от кислых мартеновских – повышенным количеством Al_2O_3 и CaO . С кислыми доменными ваграночные шлаки сближают наличие в них анортита и частично мелилита, с кислыми мартеновскими – значительное содержание пироксена, однако несколько отличного по составу от пироксена, встречающегося в мартеновском шлаке [1].

3.2. Свойства шлаков

3.2.1. Основные физико-химические свойства шлаков

Свойства шлаковых расплавов – поверхностное и межфазное натяжение, вязкость, плотность, газонасыщенность и др. – имеют большое значение не только в металлургических процессах, но и в отдельных случаях в гораздо большей степени при переработке шлаков и вторичном использовании получаемых продуктов.

Связь между физико-химическими свойствами шлакового расплава и характеристиками получающегося из него кристаллического, стеклокристаллического или стекловидного материала является важным вопросом шлакопереработки. Основные показатели, определяющие технологические свойства жидкого шлака: при литье – текучесть расплава, при производстве пемзы – способность к вспениванию. Текучесть шлака после выпуска из печи изменяется на каждом этапе технологического про-

цесса производства шлаковых изделий. И этот фактор нельзя не учитывать при организации шлакопереработки.

Вязкость, электропроводность, поверхностное натяжение и плотность шлаковых расплавов позволяют судить о строении расплава, характере связей между частицами и о структурных изменениях в расплаве при различных температурах. Так, по изменению электропроводности можно определить температуру плавления и затвердевания шлака.

Самопроизвольный распад значительно затрудняет переработку шлака и препятствует получению из него некоторых материалов и изделий, в первую очередь шлаковой пемзы.

Вязкость. Зависимость вязкости шлаков от состава достаточно полно изучена только для доменных шлаков. Обработка результатов наиболее тщательно выполненных измерений вязкости силикатных и алюмосиликатных расплавов системы $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при содержании $\text{Al}_2\text{O}_3 < 30\%$ подтвердила представление о том, что вязкость силикатных и алюмосиликатных расплавов обуславливается главным образом их анионной структурой [2].

Оказалось, что вязкость с достаточно высокой степенью точности ($\pm 10-15\%$) может характеризоваться коэффициентом структуры аниона (КСА), представляющим собой отношение числа ионов кислорода к числу ионов-сеткообразователей, к которым в системе $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ относятся все ионы кремния и лишь $3/4$ ионов алюминия (для этой системы $\text{КСА} = 0$, т.е. $\text{Si} + 0,75 \text{Al}$).

Установлено, что вязкость расплавов при постоянной температуре является непрерывной функцией КСА и расплавы, имеющие одинаковые КСА, изовязкостны, т.е. имеют одинаковую вязкость при одинаковой температуре. Кроме того, найдена зависимость от КСА энергии активации вязкого течения силикатных, алюмосиликатных расплавов и предэкспоненциального множите-

ля температурной зависимости вязкости жидкости (уравнения Я.И. Френкеля) и предложены уравнения для расчета вязкости гомогенных расплавов $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (с точностью $\pm 17\%$) на основе химического состава для интервала температур 1250–2000 °С и интервала составов от близких к кремнезему до ортосиликатных при содержании в них $\text{Al}_2\text{O}_3 < 30\%$. Разработан метод оценки вязкости гомогенных расплавов на основе химического состава путем расчета КСА и определения вязкости при различных температурах по кривым $\eta = f(\text{КСА})$ или по диаграммам состояния с нанесенными на них изолиниями КСА.

Эти методы позволяют определять вязкость расплавов по химическому составу в широком интервале температур и подбирать шлаки с необходимой вязкостью при выплавке металлов.

Введение оксидов металлов в шлаковый расплав оказывает влияние в двух направлениях: ионы кислорода O^{2-} уменьшают размеры кремнекислородных агрегатов, а ионы металлов способствуют повышению или понижению температуры кристаллизации шлаковых расплавов (рис. 3.3). Чем крупнее кремнекислородные агрегаты, тем выше вязкость расплава. Однако на величину последней кроме размеров кремнекислородных агрегатов влияет также сила электростатического взаимодействия ионов в расплаве. В различных фазовых состояниях, обусловленных температурой расплава, относительная роль этих факторов неодинакова. При температуре выше ликвидуса решающую роль играет размер групп, поэтому кислые шлаки, имеющие крупные кремнекислородные комплексы, очень вязки. В интервале между температурами ликвидуса и солидуса на вязкость влияет не столько размер групп, сколько прочность образовавшихся кристаллических решеток. Чем они прочнее, тем больше образуется кристаллов и тем выше кажущаяся вязкость системы.

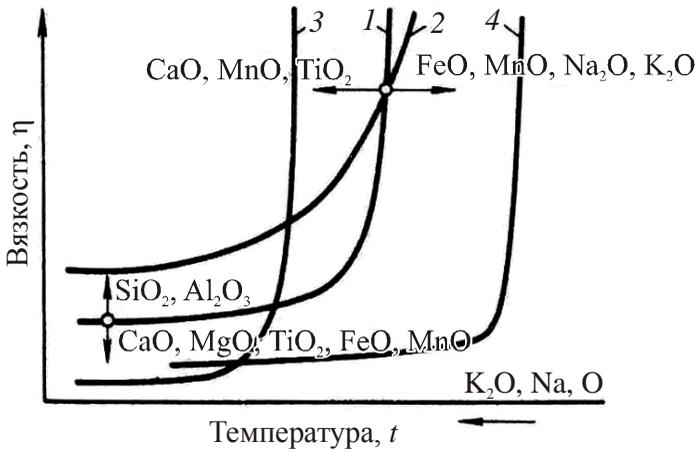


Рис. 3.3. Схема влияния добавок различных оксидов на вязкость шлаков: 1 – исходный шлак; 2–4 – шлаки с добавками [1]

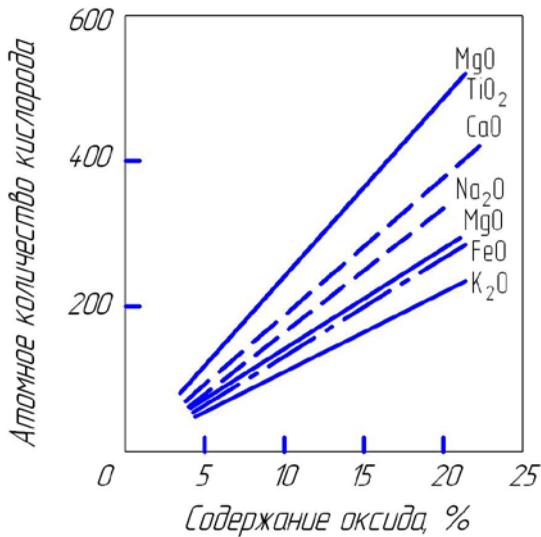


Рис. 3.4. Атомное количество кислорода (O^{2-}), вносимое в шлак различными оксидами [1]

Влияние различных оксидов металлов на вязкость шлака неодинаково вследствие различных молярных теплот образования самих оксидов, прочности связи катионов металла с ионами кислорода и различных ионных потенциалов и радиусов. В зависимости от соотношения других составляющих добавки CaO, MgO и TiO₂ в расплав до определенного предела понижают температуру кристаллизации. Выше него указанные оксиды повышают температуру начала кристаллизации шлаков. Оксиды MnO, FeO, Na₂O, K₂O понижают температуру кристаллизации. Различное разжижающее действие оксидов объясняется неодинаковым количеством ионов кислорода в них при одной и той же массе. При 10 % CaO, FeO и MgO, например, атомные количества кислорода соответственно составляют 178, 140 и 248 (рис. 3.4).

Ион Al³⁺ занимает промежуточное положение между Fe²⁺, Mn²⁺ и Si⁴⁺. Он частично входит в кремнекислородные группы, создавая прочные алюмосиликатные ассоциации, и частично находится в расплаве в виде свободного катиона, аналогично ионам железа и марганца. При добавке SiO₂ и Al₂O₃ повышается вязкость шлака (см. рис. 3.3, кривая 2), при увеличении концентрации CaO, MgO, MnO, FeO, Na₂O, K₂O, TiO₂ вязкость гомогенных шлаков понижается (кривые 3, 4). Однако, весьма жидкие до начала кристаллизации, оба шлака (кривые 3 и 4) застывают в коротком интервале температур.

Качественные изменения вязкости шлаков можно объяснить только с позиции ионной теории, и пока нет возможности дать количественные расчеты вязкости в зависимости от температуры шлака. Тем не менее имеющийся экспериментальный материал свидетельствует о применимости к шлаковым расплавам некоторых положений теории вязкости жидкостей, которые могут быть разделены на две группы: газокинетические, трактующие жидкость как сильно сжатый газ, в котором взаимодействие молекул может быть сведено к парным столкновениям; диффузионные, выводящие коэффициент вязкости жидкости из рассмотрения самодиффузионного движения ее молекул, если

предполагается полное рассасывание энергии активации, необходимой для перехода молекул из исходного положения в конечное при элементарном перемещении.

К первой группе относится теория А.И. Бачинского, разработанная более подробно М.Ф. Широковым, А.С. Предводителейым и резюмируемая формулой

$$\eta = F_1(W - F_2), \quad (1)$$

определяющей зависимость коэффициента вязкости η от объема W . Параметры F_1 и F_2 считаются либо постоянными, либо медленно меняющимися функциями температуры.

Примером теории второй группы является теория Я.И. Френкеля, предложенная им в 1926 г., согласно которой характер теплового движения частиц жидкости более сходен с характером движения частиц твердого тела, нежели с характером движения частиц газа. Поступательное движение частиц жидкости эта теория рассматривает как ряд последовательных перескоков из одного временного положения в соседнее. На основе этого положения выведена экспоненциальная зависимость вязкости от температуры:

$$\eta = \frac{6kT\tau_0}{d_1^a} \cdot e^{\frac{E_a}{kT}}, \quad (2)$$

где k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; τ_0 – период колебания; d – размер единичного атома; E – энергия активации вязкого течения.

Уравнение (2) справедливо для простых жидкостей, когда в них отсутствуют ассоциации и единицей вязкого течения служит элементарный компонент расплава – атом. В связи с тем, что вязкость ассоциированных жидкостей, к числу которых относятся расплавленные шлаки, определяется не атомами, а крупными единицами течения (их можно рассматривать как жесткие образования), вывод уравнения вязкости (на основе молекулярно-кинетического механизма перескока индивидуального атома) становится неприемлемым. Для этого случая кинети-

ческая теория жидкостей дает другое уравнение вязкости, предусматривающее использование закона В. Стокса:

$$\eta = \frac{2kT\tau_0}{\pi ad^a} \cdot e^{\frac{E_\eta}{kT}}. \quad (3)$$

При уменьшении размера единицы течения a до размера единичного атома d уравнение (3) превращается в уравнение (2).

В 1935 г. Х. Эйрингом разработана термодинамическая теория скоростей химических реакций, которая и положена им в основу теории вязкости жидкости. Некоторые основные положения этой теории близки к теории Я.И. Френкеля. Вязкое течение трактуется как результат последовательного ряда элементарных процессов перемещения частиц жидкости, преодолевающих некоторый энергетический барьер между двумя положениями равновесия. Переход через энергетический барьер между исходным и конечным положениями осуществляется под давлением избытка свободной энергии всей системы ΔE , возникающей в результате флуктуации. При замене энергии активации E_η избытком свободной энергии системы $\Delta E = \Delta H - T\Delta S$ уравнение вязкости принимает вид:

$$\eta = \frac{kT\tau_0}{\pi ad^a} \cdot e^{-\Delta S/k} e^{\Delta H/k}. \quad (4)$$

Уравнение (4) глубже отражает механизм вязкого течения, чем уравнение (3), не только для ассоциированных, но и для простых жидкостей. Оно состоит из трех множителей: собственно предэкспоненциального, экспоненциально-энтропийного и экспоненциально-температурного. Температура входит в экспоненциально-температурный и предэкспоненциальный множители. Энтропийная экспонента температурно независима и характеризуется только структурными особенностями расплава.

При почти критических температурах, когда жидкость уже нужно рассматривать не как кристаллическое тело, а как газ, энергия активации процесса транспорта E становится исчезаю-

ще мала, экспоненциально-температурный множитель стремится к единице и температурная зависимость полностью определяется предэкспоненциальным множителем. В данном случае свободная энергия системы численно равна энергии активации: $H = E$. Активированное переключение валентных связей протекает без изменений энтропии.

При температурах вблизи точки плавления доля предэкспоненциального множителя настолько ничтожна, что полностью маскируется экспоненциальной зависимостью. Без существенной погрешности предэкспоненциальный множитель можно считать температурно независимым. С учетом сказанного, зависимость вязкости от температуры эмпирически непосредственно воспринимается как закономерность вида [2]

$$\eta = A \cdot T \cdot e^{-D} \cdot e^{\frac{B}{T}}. \quad (5)$$

В последние годы появились работы, критикующие идею близости жидкости к твердому телу. По Дж. Берналу, порядок в жидкостях принципиально отличен от того, который можно получить, проводя аналогию между жидким и кристаллическим состояниями. Высказывается мнение, что жидкости вообще не обладают кристаллической решеточной структурой ни при каких параметрах своего состояния. Наметился также отход от представлений о большом времени «оседлой» жизни молекул и скачках их на межатомные расстояния. Согласно новой модели жидкости молекулы могут перемещаться на любые расстояния и время «оседлой» жизни их равно нулю.

Как уже отмечалось, за счет гетерогенизации жидких шлаков при температурах ниже ликвидуса вязкость подчиняется более сложным законам. Заметно ее аномальное поведение. Так, при одной и той же температуре вязкость переохлажденного шлака (не содержащего кристаллов) меньше, чем закристаллизованного. Если шлак выдержать при температуре ниже точки

ликвидуса, то он будет загустевать, причем вязкость его будет принимать все возрастающие значения: η_1^0 , η_1^I , η_1^{II} , η_1^{III} (рис. 3.5).

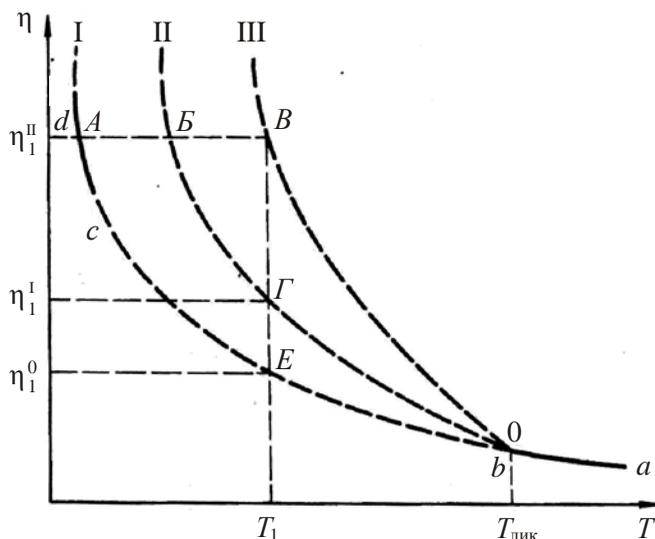


Рис. 3.5. Зависимость вязкости шлаков от температуры при различных скоростях охлаждения: I – переохлажденный шлак; II – быстро охлажденный шлак; III – медленно охлажденный шлак [1]

Кривая I характеризует вязкость переохлажденного гомогенного шлака. Быстро охлажденный и частично закристаллизованный шлак имеет более пологую политерму вязкости II. Вязкость охлажденного со скоростью, соответствующей равновесному состоянию системы, и полностью закристаллизованного шлака характеризуется кривой III. Сплошной линией на политерме I обозначены два участка: $a-b$ и $c-d$. Участок $a-b$ соответствует вязкости доменных шлаков в перегретом состоянии.

Вязкость переохлажденных шлаков при относительно низких температурах (см. рис. 3.5, политерма I, участок $c-d$) изучалась в связи с разработкой технологии производства литых изделий и шлакоситаллов. С помощью вискозиметрических измерений осуществляется контроль за изменением деформационных

свойств шлакоситаллов непосредственно в процессе термической обработки. Недостаточно изученной остается область значений вязкости переохлажденного шлака на участке *b-c* (см. рис. 3.5, политерма I), где кристаллизация шлака происходит с максимальной скоростью. Непосредственное измерение вязкости переохлажденного шлака затруднено из-за высокой скорости кристаллизации и большой тепловой энергии печей, используемых в вискозиметрии. В связи с этим вязкость переохлажденных доменных шлаков вблизи точки ликвидуса определяли методом экстраполяции.

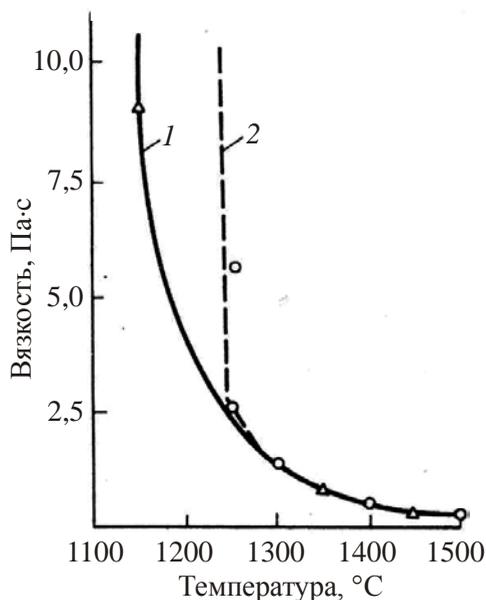


Рис. 3.6. Политермы вязкости доменного шлака при различных скоростях охлаждения:

1 – переохлажденный шлак; 2 – медленно охлажденный шлак [1]

На рис. 3.6 кривая 1 рассчитана по уравнению (5), а кривая 2 построена по данным замеров с помощью вискозиметра. Политерма вязкости переохлажденного шлака (первый случай)

пологая. Согласно расчетным и экспериментальным данным переохлажденный шлак имеет вязкость при температуре 1200 °С около 4,0 Па·с, закристаллизованный шлак – более 1000 Па·с. Уравнение (5) позволяет определять в широком интервале температур вязкость переохлажденных шлаков, находящихся в пластичном состоянии.

Значения вязкости сталеплавильных шлаков определяются в основном экспериментальным путем. Однако эти данные весьма ограничены. Последнее объясняется большими экспериментальными трудностями: шлаки при температурах проведения исследований вступают в реакцию с материалом тиглей и средствами измерения.

Сталеплавильные шлаки относятся к «коротким», т.е. их вязкость слабо изменяется в области существенного перегрева над температурой плавления и резко возрастает вблизи последней. В этой области увеличивается гетерогенность шлака, что приводит к искажению значений вязкости.

Вязкость шлака снижается пропорционально добавкам FeO, P₂O₅, CaF₂. Другие оксиды (MgO, CaO, Al₂O₃, SiO₂) сначала снижают вязкость, а с достижением определенной концентрации начинают увеличивать ее. Вероятно, введение этих оксидов сверх некоторой концентрации приводит к образованию сложных комплексов. С повышением температуры последние разукрупняются, что приводит к увеличению их подвижности и снижению вязкости шлака.

Относительно невысокая вязкость сталеплавильных шлаков в области температур перегрева способствует удалению газа и капель металла, а также образованию более мелких частиц при грануляции шлака. Резкое возрастание вязкости при температурах вблизи точки плавления, напротив, ухудшает условия всплывания пузырьков и оседания металла, усложняет условия получения плотной структуры изделий.

Наиболее полное исследование физико-химических свойств жидких марганцевых шлаков выполнено М.А. Кекелидзе

и Т.А. Чубинидзе. Изучены свойства шлаков, содержание компонентов в которых изменялось в следующих пределах, %: 5–20 MnO; 20–50 SiO₂; 0–10 Al₂O₃. Вязкость этих шлаков изменялась от 0,18 до 0,40 Па·с при 1500 °С и от 0,48 до 1,5 Па·с при 1400 °С. Замещение кремнезема оксидом кальция при таких содержаниях MnO и глинозема при 1500–1700 °С приводит к уменьшению вязкости. Показано также, что магнезиальные шлаки углеродистого ферромарганца в интервале температур 1400–1500 °С обладают вязкостью, в 1,5–2 раза меньшей, чем известковые. При температуре выше 1600 °С вязкость магнезиальных и известковых шлаков углеродистого ферромарганца практически одинакова и составляет 0,2–0,4 Па·с.

При снижении содержания MnO в шлаках от выплавки силикомарганца с 10 до 5 % вязкость их повышается с 0,9–1,0 до 0,4–0,5 Па·с. Оксид марганца снижает вязкость до определенного предела: в шлаках с основностью 0,5–0,8 и 0,84–1,16 до 20 и 10 % MnO соответственно. Дальнейшее увеличение содержания MnO действует в противоположном направлении. Влияние оксидов щелочных металлов на свойства шлаков проявляется только при низком содержании в них MnO и сказывается на заметном снижении вязкости шлака, а также способствует повышению активности марганца.

Плотность жидких сталеплавильных шлаков зависит от химического состава. Она возрастает вместе с концентрацией оксидов железа, марганца и уменьшается с добавлением SiO₂, CaO, Al₂O₃. Плотность железистых шлаков может достигать 4 г/см³. Обычно для расчетов плотность основных сталеплавильных шлаков принимают равной 3 г/см³. С ростом температуры она несколько падает. Необходимо отметить, что сталеплавильные шлаки содержат значительное количество растворенных газов, которые при охлаждении сильно вспенивают шлак, уменьшая его объемную массу. Это необходимо учитывать при переработке жидкого шлака.

Плотность шлакового расплава системы MnO-CaO-SiO_2 находится в прямой зависимости от содержания в них MnO . Увеличение основности приводит к снижению плотности шлакового расплава. С ростом температуры наблюдается более заметное снижение плотности основных расплавов, чем кислых.

При увеличении содержания серы в ферромарганцевом шлаке с 0,83 до 4,5 % плотность его снижается с 2,89 до 2,64 г/см³.

Поверхностное натяжение. В поверхностных слоях силы взаимодействия молекул неуравновешены, в результате чего молекулы поверхностного слоя как бы втягиваются внутрь. Работа, необходимая для увеличения поверхности жидкости на 1 м², служит мерой поверхностной энергии, называется поверхностным натяжением a и выражается в *ньютон*ах на метр. Поверхностное натяжение линейно зависит от значения энергии межчастичных связей. Увеличение энергии всегда влечет за собой рост поверхностного натяжения: в сталеплавильных и доменных шлаках оно составляет более 30 Н/м. Замена диоксида кремния оксидом кальция при постоянном содержании Al_2O_3 ведет практически к пропорциональному увеличению поверхностного натяжения. Добавки MgO , FeO и Al_2O_3 увеличивают поверхностное натяжение шлаков, а SiO_2 , P_2O_5 и TiO_2 уменьшают его.

Газонасыщенность. В процессе плавки шлаки взаимодействуют с печной атмосферой и растворяют содержащийся в ней газ. В связи с этим здесь целесообразно рассмотреть формы существования и растворимость этих газов в шлаках.

Сера в доменной печи, вносимая преимущественно коксом, присутствует в основном в виде соединений H_2S и CaS . При этом по высоте печи происходят непрерывные обратимые фазовые превращения серы: в высокотемпературной зоне печи от зоны плавления до уровня фурм сера переходит из конденсированной фазы в газовую, а на участке от зоны плавления до верхней зоны кусковых шихтовых материалов – наоборот: газообразная сера поглощается конденсированной фазой. Из газовой фазы сера растворяется в шлаках с образованием сульфидов,

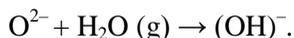
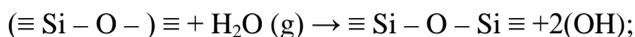
причем с увеличением основности шлака растворимость серы увеличивается.

Азот содержится в шлаке в основном в виде N^{3-} и в меньшей степени растворяется из соединений CN и CN^{2-} , причем при увеличении основности шлака и уменьшении парциального давления кислорода увеличивается растворимость азота в шлаке.

Водород в шлаках может быть как в гидроксильной, так и в гидридной форме, причем существование водорода в гидроксильной форме связано с растворимостью водяного пара в жидком шлаке, которая для кислых шлаков протекает по схеме



а для основных – по схеме



После выпуска из печи в процессе охлаждения происходит дегазация шлака. Из-за быстрого повышения вязкости шлака часть газов остается в расплаве в виде пузырьков. Основными составляющими газовой фазы в шлаках являются оксид углерода, азот и пары воды.

Общее количество газов, растворенных в расплаве, называют газонасыщенностью шлака. По данным УралНИИСтрой-проекта, газонасыщенность доменных шлаков составляет $700-900 \text{ см}^3 / 100 \text{ г}$; газовая фаза содержит, об. %: $24-51 \text{ CO}$; $49-76 \text{ N}_2$; содержание H_2O составляет $2,6-6,2 \text{ мг}$ на 1 г шлака. В порах кроме N_2 и H_2 могут также присутствовать CO , CO_2 и небольшое количество H_2S [2].

Наблюдаемая разница в оценке качественного и количественного состава газов в шлаке, видимо, объясняется разницей в методике их отбора. Так, при анализе состава газов по результатам вскрытия пор может произойти ошибка, обусловленная тем, что некоторые газовые составляющие шлака в момент его

охлаждения или затвердевания вступают в реакцию с воздухом или парами воды, что ведет к образованию вторичных газов.

Количество газов, выделяющихся при переходе расплава из жидкого состояния в твердое, отнесенное к 100 г шлака, принято называть его газотворностью, т.е. функцией газонасыщенности. Характер изменения газотворности в зависимости от температуры и вязкости такой же, как и газонасыщенности. Газотворность доменных шлаков на Магнитогорском (ММК) и Челябинском (ЧМК) металлургических комбинатах достигает 11,0–33,2 см³ / 100 г при выплавке передельных шлаков и 13,8–38 см³ / 100 г при выплавке литейных шлаков.

Таблица 3.3

**Расчетные значения энтальпий доменных шлаков
основных металлургических предприятий [1]**

Металлурги- ческие комбинаты	Состав шлака, %						$t_{х.т.}^{\circ}$, °С	Теплоем- кость при $t_{х.т.}^{\circ}$ кДж/(кг·К)	Эн- тальпия при $t_{х.т.}^{\circ}$ кДж/кг
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	S			
Череповец- кий	39,0	7,9	39,6	11,8	0,30	0,65	1502	1,269	1905
Новолипец- кий	38,4	10,8	39,8	8,5	1,05	1,40	1500	1,264	1897
Криворож- ский	37,7	7,3	46,7	5,7	0,60	2,15	1500	1,248	1871
Магнитогор- ский	37,1	13,2	39,6	7,6	0,20	1,00	1485	1,260	1871
Нижне- тагильский	38,6	15,5	31,7	11,3	0,45	0,62	1560	1,289	2012
Челябинский	39,7	14,7	35,9	7,6	1,17	0,76	1550	1,285	1992
Орско- Халиловский	37,2	12,5	44,9	3,0	0,25	1,15	1495	1,256	1878
Кузнецкий	36,1	14,2	34,1	12,3	0,70	0,56	1530	1,277	1954
Западно- Сибирский	35,1	16,7	29,6	16,6	0,77	0,63	1535	1,285	1937

Примечание. $t_{х.т.}^{\circ}$ – температура оптимальной текучести шлака (вязкость 0,3 Па·с)

Таблица 3.4

**Изменения энтальпии при нагревании (ΔH)
и средняя теплоемкость (C_{cp}) доменных шлаков НТМК [2]**

Температура шлака, °С	Шлак предельного чугуна			Шлак ванадиевого чугуна		
	ΔH , кДж/кг		C_{cp} , кДж/(кг·К)	ΔH , кДж/кг		C_{cp} , кДж/(кг·К)
	Из опыта	По расче- ту		Из опыта	По рас- чету	
200	168,0	170,5	0,921	165,0	169,0	0,914
300	260,5	266,0	0,931	260,0	264,0	0,972
400	360,0	366,0	0,945	357,0	357,0	0,940
500	460,0	469,0	0,956	458,0	485,0	0,952
600	565,0	574,0	0,970	562,0	566,0	0,969
700	665,0	682,0	0,977	676,0	686,0	0,995
800	788,0	790,0	0,986	781,0	871,5	1,005
900	886,0	900,0	1,010	899,0	889,0	1,020
1000	1001,0	1001,0	1,030	1000,5	965,0	1,023

Энтальпия. Для расчета скорости v нагрева и охлаждения силикатных (в частности, шлаколитых) изделий важно знать теплофизические величины теплоемкости и энтальпию шлаков, под которой понимается количество тепла, необходимое для нагрева единицы шлака в интервале температур t_1-t_2 .

В табл. 3.3 приведены расчетные данные по энтальпии доменных шлаков некоторых предприятий при температуре ~1500 °С [1], а в табл. 3.4 – изменение энтальпии при нагревании (ΔH_1 , кДж/кг) шлаков НТМК, определенное в УралНИИ-чермете методом количественного термического анализа.

3.2.2. Продукты распада шлаков

Некоторые шлаки при охлаждении самопроизвольно распадаются. Для процессов переработки шлаков важным является выявление условий их распада, а также методов стабилизации структуры.

В доменных шлаках возможны силикатный и сульфидный распады. Силикатный распад обусловлен наличием C_2S в шлаке. В интервале температур от 0 до 1500 °С существует 5 кристал-

лических форм C_2S . Распад шлака происходит при переходе C_2S из β -формы в γ -форму с увеличением объема примерно на 12 %. Время и температура перехода (630–680 °С) зависят от скорости охлаждения, размера зерен, давления, количества и вида примесей, механических нагрузок и степени стабилизации.

Так как C_2S составляет лишь небольшую часть массы шлака, то для его разрушения он должен преодолеть значительное сопротивление. Этим объясняется распад, происходящий иногда уже после осаждения.

Существуют различные химические и структурные критерии оценки устойчивости шлаков к силикатному распаду.

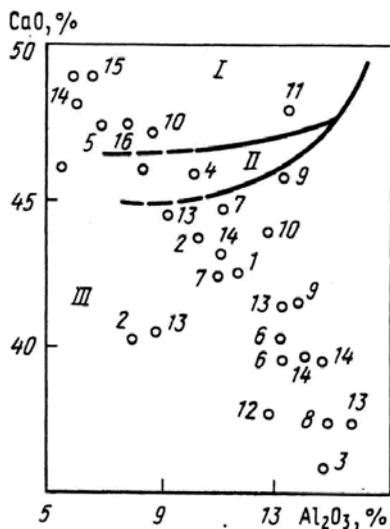


Рис. 3.7. Области полностью распадающихся (I), склонных к распаду (II) и стабильных (III) доменных шлаков в зависимости от содержания Al_2O_3 :

- 1 – Новолипецкий металлургический комбинат; 2 – ЧерМК; 3 – ЧМЗ;
 4 – «Азовсталь»; 5 – «Криворожсталь»; 6 – ММК; 7 – Кузнецкий металлургический комбинат; 8 – НТМК; 9 – ОХМК; 10 – КарМК;
 11 – Ждановский комбинат им. Ильича; 12 – ЗСМК; 13 – заводы США; 14 – заводы ФРГ; 15 – «Запорожсталь»; 16 – ОАО «Днепропетровский металлургический комбинат им. Дзержинского»; 17 – ОАО «Днепропетровский металлургический завод им. Петровского» [1]

Химические критерии. Неустойчивая β -форма C_2S получается при охлаждении доменного шлака, содержащего $CaO > 43\%$. По другим оксидам шлака также имеются ограничения. Это объясняется тем, что повышение содержания оксидов FeO , MnO , Al_2O_3 , MgO и других уменьшает относительное содержание CaO в шлаке, и возможность образования C_2S снижается. Например, при 15% Al_2O_3 шлак может содержать до 50% CaO и быть устойчивым. Другие исследователи утверждают, что шлак практически не распадается при содержании Al_2O_3 выше 11% или MgO выше 12% , поэтому часть кристаллов C_2S сохраняется в неустойчивой β -форме, что замедляет распад шлака [1].

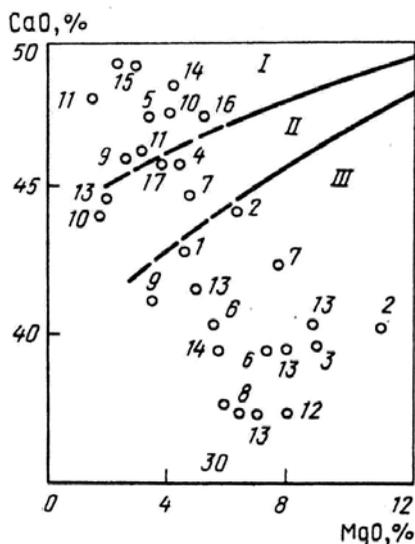


Рис. 3.8. Области полностью распадающихся (I), склонных к распаду (II) и стабильных (III) доменных шлаков в зависимости от содержания MgO (обозначения на рис. 3.7)

Возможно заранее определить степень предрасположенности шлаков к силикатному распаду и рациональные пути изменения шихтовки, например, доменной плавки для получения

стабильных шлаков. Такая проверка была проведена УралНИИ-черметом совместно с НЛМК.

Как видно из рис. 3.7 и 3.8, силикатному распаду подвержены шлаки с повышенным содержанием CaO (46–49 %). Увеличение концентрации оксидов алюминия и магния в шлаках сдвигает их в область устойчивых. Шлаки большинства южных заводов Украины отличаются высоким содержанием CaO (до 49 %) и сравнительно высокими концентрациями оксидов магния (до 3–5 %) и алюминия (до 6–10 %). Структура таких шлаков неустойчива.

Шлаки заводов Урала и Сибири с более низкой основностью ($\text{CaO} / \text{SiO}_2 = 1,0 / 4,0\text{--}1,1$) при содержании 40–42 % CaO и с более высокими концентрациями алюминия (до 10–15 %) и магния (до 8–12 %), как и следовало ожидать, расположены в области устойчивых состояний.

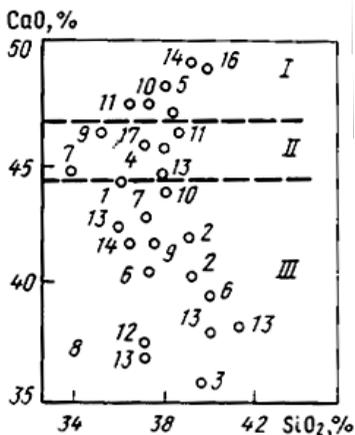


Рис. 3.9. Области кристаллической устойчивости полностью распадающихся (I), склонных к распаду (II) и стабильных (III) доменных шлаков (обозначения на рис. 3.7) [1]

На диаграмме в координатах CaO–SiO₂ (рис. 3.9) нанесены составы доменных шлаков. Это позволило выявить пределы со-

держания CaO, характеризующие области распада и устойчивости. При 44,5–47,0 % CaO шлаки склонны к распаду, при < 44,5 % CaO устойчивы и при > 47,0 % CaO полностью распадаются. При содержании 34–44 % SiO₂ эти данные справедливы для шлаков с различными концентрациями Al₂O₃ и MgO (рис. 3.7–3.9).

Таким образом, диаграммы Хартмана и Ланге в достаточной степени характеризуют устойчивость доменных шлаков различных составов и могут быть использованы для анализа их склонности к силикатному распаду.

Структурные критерии. При сопоставлении результатов испытаний шлаков с анализом хода кристаллизации по диаграммам состояния установлено, что если шлаки лежат в поле выпадения C₂S первой фазы, то они подвержены силикатному распаду, а из безмагниевого шлака (CaO–Al₂O₃–SiO₂) распадаются те, в которых после равновесной кристаллизации первоначально выделившийся β-C₂S исчезает по перитектической реакции с образованием ранкинита. При наличии ~ 10 % MgO шлаки находятся преимущественно в области выделения мелилита и мервинита, однако это не исключает возможности выделения вторичного C₂S.

Шлаки, не содержащие C₂S, не распадаются. Однако и распад шлаков с C₂S не является неизбежным. Установлено, что шлак с первично выделившимся из расплава C₂S распадается легче, чем шлак с C₂S, выделившимся из остаточного расплава. Это объясняется тем, что выделившийся из остаточного расплава C₂S стабилизируется большим содержанием примесей, чем первичный.

Для проверки склонности к распаду и для вычисления критической величины CaO_{кр} предлагаются следующие уравнения:

$$\text{CaO}_{\text{кр}} = 1,2 \text{ SiO}_2 + 0,4 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 0,8 \text{ MgO} + 1,75 \text{ S};$$

$$\text{CaO}_{\text{кр}} = 0,9 \text{ SiO}_2 + 0,6 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 1,75 \text{ S}.$$

Если CaO > CaO_{кр}, то проводят микроскопические исследования. Распадающиеся шлаки должны иметь кристаллы непра-

вильной формы с параллельными или пересекающимися штрихами, относящимися к β - C_2S .

Критический размер зерен β -формы, стабильный при нормальной температуре, равен 5 мкм [2]. Поэтому шлаки, содержащие мелкокристаллический β - C_2S , подвержены физической стабилизации и не распадаются.

Стабилизировать шлак можно и химическим способом – путем введения добавок, содержащих катионы Na^+ , Cl^{4+} , P^{5+} , Mo^{6+} , V^{5+} , Cr^{3+} , Cr^+ , Fe^{2+} , C^{4+} , B^{3+} , K^+ , Mn^{2-} , S^{6+} . Алюминий, титан и трехвалентное железо не стабилизируют β - C_2S .

Экспериментально установлено, что медленно охлажденные шлаки со вторичным C_2S стабильны, если в них введено не менее 1 % щелочи и фосфорного ангидрида. Шлаки с первичным C_2S независимо от скорости охлаждения стабильны, если сумма этих добавок не менее 1,5 %. В работе [2] приводятся процентные содержания некоторых добавок, полностью стабилизирующих реформу, %: К – 0,83; Na – 1,75; V – 2,20; Cr – 1,24; Mn – 0,88; P_2O_5 – 0,08; SO_3 – 0,5.

Сульфидный распад в доменных шлаках обусловлен наличием ольгамита (CaS), троилита (FeS) и алабандина (MnS).

При взаимодействии с водой происходит полный гидролиз ольгамита с образованием гидроксида кальция и выделением сероводорода:



Сульфиды марганца и железа также гидролизуются в нейтральной среде с образованием соответствующих гидратов, быстро переходящих в присутствии воздуха в гидраты оксидов указанных элементов.

Гидролиз MnS и FeS сопровождается увеличением объема шлака на 24–38 %, что может привести к его распаду.

Критерий оценки устойчивости доменных шлаков к сульфидному распаду следующий: содержание FeO или MnO – не более 3 %, серы – не более 0,5 %. По другим источникам допус-

кается содержание FeO и MnO не более 1,5 %, сульфидной серы – не более 2 %.

Склонность к силикатному распаду характерна не только для доменных шлаков. В сталеплавильных шлаках возможны известковый, силикатный и магнезиальный распады.

Причиной наиболее распространенного вида распада – известкового – является гидратация неассимилированных включений свободной извести с последующей карбонизацией образующегося $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Процесс гидратации сопровождается увеличением объема почти на 100 % в пересчете на известь, что приводит к растрескиванию или разрушению шлаковых материалов.

Основным источником свободной извести в шлаке является неассимилированная известь, добавляемая по ходу плавки крупными фракциями.

Другим источником CaO в основных мартеновских шлаках является разложение трехкальциевого силиката на C_2S и CaO. В результате изучения влияния состава конвертерного шлака и скорости его охлаждения на степень выветривания (известкового распада шлака) установлено, что при увеличении скорости охлаждения, снижении основности ($\text{CaO} / \text{SiO}_2$) и увеличении содержания оксида железа вымывание оксида кальция уменьшается.

Силикатный распад сталеплавильных шлаков также происходит при переходе двухкальциевого силиката из β -формы в γ -форму. В этих шлаках в большинстве случаев содержатся оксиды, которые являются стабилизаторами высокотемпературных форм β - C_2S , чаще всего P_2O_5 . Установлено, что в сталеплавильных шлаках, содержащих более 0,5 % P_2O_5 , β -форма двухкальциевого силиката устойчива.

Магнезиальный распад происходит при гидратации периклаза MnO и сопровождается значительным увеличением объема. Периклаз является постоянно присутствующим минералом основных мартеновских шлаков.

В последние годы в конвертерном процессе стали использовать материалы с высоким содержанием оксида магния, поэтому в конвертерном шлаке наблюдается свободный оксид магния, особенно при медленном охлаждении шлака.

Оксид магния гидратируется гораздо медленнее, чем негашеная известь, и способствует распаду шлаков через длительное время (в течение нескольких лет), поэтому магнезиальный распад наблюдается в шлаках даже при разработке старых отвалов.

Железистый распад происходит за счет гидролиза FeS . Устойчивость шлаков против железистого распада имеет место при содержании 1,5–3,0 % FeO при наличии серы не более 1 %.

Из общего выхода электросталеплавильных шлаков в нашей стране около половины при охлаждении на воздухе подвергается самопроизвольному распаду из-за перехода $\beta\text{-C}_2\text{S}$ в γ -форму.

В практическом отношении большое значение имеет разработка ускоренных методов определения склонности шлаков к распаду.

Проведенные в УралНИИчермете сравнительные испытания доменных и сталеплавильных шлаков различными методами (30-суточная выдержка щебня в дистиллированной воде с последующим испытанием в автоклаве в течение 6 ч; выдержка щебня в автоклаве 6 ч; выдержка щебня в автоклаве в течение 7 циклов по 2 ч – ускоренная методика СоюздорНИИ) показали, что процессы распада наиболее полно и за короткое время проходят при автоклавировании в течение 6 ч.

Одним из направлений по упрощению и сокращению продолжительности испытания щебня из доменных шлаков является отработка метода определения устойчивости структуры основных доменных шлаков в ультрафиолетовом свете (УФС). При отработке этой методики в УралНИИчермете было сделано предположение, что люминесценция шлака связана с присутствием в нем люминесцирующих минералов. Так как основным видом распада доменных шлаков является силикатный (обусловлен наличием C_2S в шлаке) распад и происходит он при пе-

реходе C_2S из β -формы в γ -форму, в лабораторных условиях был изготовлен β -двухкальцевый силикат с добавками ряда примесей, которые могут сыграть роль активаторов люминесценции в шлаках – P_2O_5 , Cr_2O_3 , MnO .

Двухкальцевый силикат был приготовлен методом трехкратного спекания таблеток в силитовой печи при температуре $1450\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Таблетки исследовались микроскопическим и рентгеновским методами на дифрактометре ДРОН-0,5. Люминесценция минералов проверялась в ультрафиолетовом свете, в результате чего было обнаружено, что β -двухкальцевый силикат имеет ровную окраску, цвет которой зависит от вида примесей-активаторов. В участках перехода β - Cr_2S в γ -форму наблюдается «рябая» окраска за счет обесцвечивания его центров перекристаллизации.

3.2.3. Кристаллизационная способность шлаков

Металлургические шлаки по своей способности к кристаллизации из расплавленного состояния находятся между силикатными стеклами и металлами. Как и при исследовании любых силикатов, различают кристаллизацию из расплава и из стекла. Большой интерес для шлакопереработки представляет способность шлаков к кристаллизации из расплава, точнее кинетика их кристаллизации.

Согласно представлениям, развитым Я.И. Френкелем, жидкое состояние любого вещества – слабо упорядоченная система, где существуют «осколки» кристаллов в виде частиц вещества. Это так называемый ближний порядок, который с повышением температуры разрушается. Переход из жидкого состояния в твердое заключается в образовании правильного расположения атомов (ионов), простирающихся на большее расстояние, т.е. в установлении дальнего порядка.

Процесс кристаллизации обычно разделяется на два этапа: скорость образования центров кристаллизации (с.о.ц.) и линейная скорость роста кристаллов (л.с.к.). Вследствие гетерофазных

флуктуаций возникают небольшие участки, имеющие такое же расположение атомов (ионов), как и в кристалле. Возникновение кристаллика в переохлажденной жидкости сопряжено с затратой энергии на образование поверхности раздела. При этом, если размер кристаллика меньше критического, энергетически более выгодно его разрушение (так как поверхностная энергия превышает выигрыш в энергии перехода в более устойчивое состояние). Если же кристалл по своим размерам больше критического, то энергетически более выгоден его рост.

Для с.о.ц. существует следующая зависимость:

$$I = K_1 e^{-\frac{U}{RT}} \cdot e^{-\frac{B\sigma^2}{T(\Delta T)^2}}, \quad (6)$$

где $B = 32 \left(\frac{\mu}{\rho} \right)^2 \cdot T_0^2 \frac{1}{Rq^2}$; $\Delta T = T - T_0$; μ – молекулярная масса;

ρ – плотность кристалла; q – теплота плавления; T_0 – температура равновесия твердой и жидкой фаз; T – температура переохлажденной жидкости; R – газовая постоянная; U – энергия активации; σ – поверхностное натяжение между твердой и жидкой фазами.

Величина I обычно характеризуется кривой с максимумом (рис. 3.10, кривая 3). Кривая 3 является результирующей двух кривых – 1 и 2. Первая из них отражает действие первого множителя в уравнении (6), вторая – второго множителя. Повышение связано с действием второго множителя, понижение – с действием первого. Рост кристаллов осуществляется путем образования на адсорбционном слое кристаллических граней двухмерных зародышей.

Линейная скорость роста кристаллов при этом пропорциональна вероятности образования двухмерного зародыша, что выражается в итоге формулой

$$v = C_1 e^{-\frac{L}{RT}} \cdot e^{-\frac{D\sigma^2 \alpha \cdot \delta}{T\Delta T}}, \quad (7)$$

где C_1 – постоянная; D – величина, зависящая от строения жидкости; L – энергия активации; $\sigma_{ж-т}$ – межфазное натяжение на границе кристалла и жидкости.

Максимум скорости зарождения центров кристаллизации сдвинут по сравнению с максимумом линейной скорости роста кристаллов в сторону больших переохлаждений.

При изучении кристаллизации силикатных расплавов строятся кривые л.с.к.– ΔT и в ряде случаев кривые с.о.ц.– ΔT . В настоящее время известно немного работ, посвященных кинетике кристаллизации шлаковых расплавов и изучению синтетических шлаков, составы которых расположены в полях кристаллизации метасиликата кальция и геленита тройной системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. К каждому шлаку добавлялось 3 % оксида магния сверх 100 %. Как показали исследования, зависимости л.с.к. от температуры во всех случаях представляют собой кривые с четко выраженными максимумами. Ввиду значительных экспериментальных трудностей автором получены ограниченные данные о скорости зарождения центров кристаллизации.

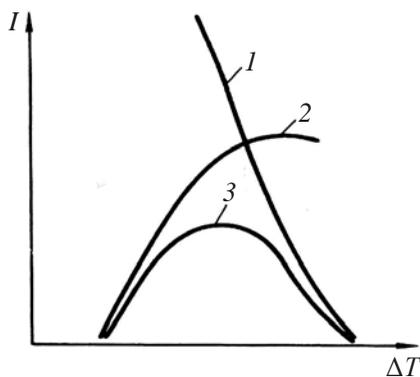


Рис. 3.10. Вероятность образования центров кристаллизации при переохлаждении [1]

Результаты исследований с.о.ц. и л.с.к. методом закалки нагретых стекловидных образцов имеют погрешность: кристаллизация шлаков в какой-то степени происходит еще в процессе на-

грева проб до температуры изотермической выдержки, поэтому данные нельзя отнести к определенной температуре и времени.

Разработана более совершенная методика определения скорости зарождения центров кристаллизации, основанная на учете доли закристаллизованного образца, получаемой за счет зародышеобразования при известном общем объеме кристаллической фазы и линейном росте кристаллов.

В литературе встречается точка зрения, что ни с.о.ц., ни л.с.к., взятые в отдельности, не могут служить количественным показателем процесса кристаллизации, поскольку суммарный эффект ее определяется совокупностью двух описываемых процессов. Исходя из этого предложено оценивать кристаллизационную способность расплава объемом кристаллической фазы, возникающей в результате его охлаждения с постоянной скоростью.

Зависимость времени зарождения кристалла от степени переохлаждения изучалась Т. Темеши с помощью «термоскопа». Им установлено, что если доменный шлак нормального состава переохлаждать на 10–20 °С ниже точки ликвидуса, то первые кристаллы появятся через несколько часов. При переохлаждении на 60–80 °С для образования первого зародыша необходимо 20–60 мин.

С увеличением степени переохлаждения шлака на 200 °С ниже температуры ликвидуса время кристаллизации сокращается уже до 1–3 мин. Минимальному времени кристаллизации доменных шлаков соответствует $t = 1150$ °С (рис. 3.11). Дальнейшее развитие исследований кинетики кристаллизации шлаков должно пойти по пути нахождения закономерностей изменения объема твердой фазы во времени. Если л.с.к. и с.о.ц. во времени постоянны, эту закономерность хорошо отражают кинетические уравнения, например уравнения Колмогорова–Миркина для сферического кристалла:

$$V = V_0 \left(1 - e^{-\frac{\pi}{3} n c^3 \tau^4} \right), \quad (8)$$

где V – искомый объем твердой фазы; V_0 – первоначальный объем; n – линейная скорость кристаллизации, м/с; c – скорость образования центров кристаллизации в единице объема, м³/с.

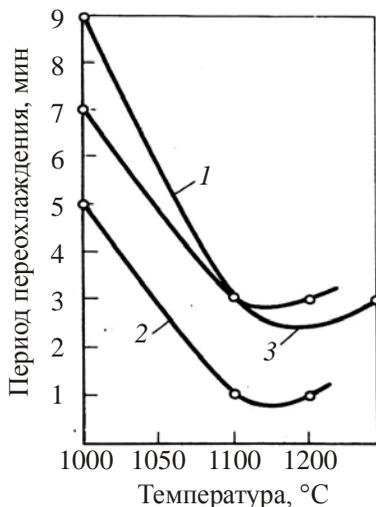


Рис. 3.11. Зависимость времени кристаллизации шлака от степени переохлаждения: 1 – шлак НТМК; 2 – шлак НЛМК; 3 – шлак ЗСМК [1]

Кинетические уравнения типа (8) дают возможность выявить количественную связь между кристаллизационными параметрами вещества, числом и размерами кристаллов, появившихся в изотермических условиях, и определить время полной кристаллизации при данных условиях.

За последние десятилетия возник целый ряд новых металлургических производств, давших и новые по химическому составу типы шлаков: ферромolibденовые, феррохромовые (электропечные и доменные), ферровольфрамовые, силикомарганцевые, хромоалюминиевые, электросварочные, ванадистые передельные – мартеновские и бессемеровские, новые типы шлаков от выплавки олова, конвертерные – от продувки феррохрома – и др.

В процессе развития металлургии возникают новые своеобразные шлаки, например шлаки богатые цирконием, редкоземельными элементами, барием, бором и т.п.

Наряду с этим происходит частичное изменение химического состава шлаков и в таких уже давно установившихся процессах, как доменный и мартеновский; так, в большинстве изученных в свое время Фогтом доменных шлаках содержалось много магнезии (10–22 %) и немного глинозема (4–10 %), а в наших современных доменных шлаках обычно содержится глинозема от 10 до 24 %, магнезии же 2–4 %.

При переходе плавки на коксе на кислые доменные шлаки происходит снижение температуры плавления, что экономически выгодно. В мартеновском процессе встречаются плавки, проводимые на шлаках, обогащенных глиноземом и магнезией, далее шлаки, сильно обогащенные известью, а также шлаки, содержащие большое количество хрома (например, до 39 % Cr_2O_3 при переплавке в мартене высокохромистых отходов стали).

В составе тех или иных шлаков химическим анализом определяется до 30 различных элементов. Главнейшими и существенными являются, однако, лишь окислы семи элементов, а именно: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , CaO , MgO . Все остальные или не играют значительной количественной роли, или же скапливаются (иногда в больших количествах) лишь в отдельных видах шлаков.

Шлаки и магматические горные породы имеют в химизме много общего. Так, во-первых, преобладающее большинство шлаков содержит кремнезема около 40 %, что соответствует среди магматических пород некоторым ультрабазитам и базальтам (табл. 3.5).

Закись марганца содержится в большинстве шлаков в количествах, значительно больших, чем в магматических горных породах, хотя в преобладающих доменных шлаках концентрация ее обычно невелика (0,5–1,5 %, реже – до 5–6 %).

Что касается железа, то, если исключить шлаки, специально им обогащенные (сварочные, медные и т.п.), содержание его примерно такое же, как и в изверженных породах; особенно относится это к основным мартеновским шлакам среднего периода плавки и к доменным шлакам.

В качестве существенной особенности химизма шлаков следует отметить большое содержание в них извести – от 23 до 55–60 % в количественно преобладающих мартемовских (основных) и доменных шлаках. Напомним, что даже в особо известковистых ультрабазитах типа альнента и т.п. содержание CaO не превышает 20 %. Это отличие объясняется тем, что известь принадлежит к числу наиболее часто используемых металлургических флюсов, вводимых в шихту для связывания и перевода в шлак нежелательных примесей в металле (кремниекислота, сера, фосфор и др.).

Таблица 3.5

Химический состав шлаков (в %) и базальтовых пород [2]

Компонент	Шлак из аптежка (обр. № 6)	Базальтовые породы				Отвальный шлак от плавки сульфидных никелевых руд	Фаялит-геденбергитовое габбро
		По исследованиям Р. Дели	Камчатские	По исследованиям В.И. Влодавца			
1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	51,80	47,78	54,17	49,93	54,80	36,71	40,18
TiO ₂	1,25	0,93	0,20	0,67	–	0,28	2,51
Al ₂ O ₃	24,20	21,70	26,71	24,34	22,31	2,32	6,34
Fe ₂ O ₃	0,25	3,30	1,54	1,76	2,47	1,52	7,90
FeO	9,44	4,85	0,66	5,46	4,33	39,26	27,38
MnO	0,12	0,22	0,03	0,15	Сл.	0,06	0,70
MgO	1,06	5,47	0,69	3,94	3,28	7,26	0,70
CaO	7,67	13,10	11,69	12,19	7,08	9,70	10,91
BaO	–	–	0,03	–	–	–	–
K ₂ O	1,11	0,40	0,93	0,53	1,03	0,73	0,24
Na ₂ O	0,75	2,09	3,02	1,63	4,47	1,30	1,20
S	0,24	–	–	–	–	0,87	FeS ₂ –0,66
ZnO	0,10	–	–	–	–	–	–
CuO	2,23	–	–	–	–	–	–
NiO	–	–	0,21	–	–	–	–
P ₂ O ₅	–	0,15	0,03	–	–	–	0,68
H ₂ O	0,10	–	–	0,19	–	–	0,10

Примечание. Графы: 3 – средний тип порфиритовой центральной магмы острова Мулл; 4 – базальт, пересечение Анаун–Шит; 5 – плагиоклазовый базальт; 6 – андезит, р. Камчатка у с. Ключи.

В отношении магния, титана и фосфора, если исключить разности шлаков, специально обогащенных этими элементами, не обнаруживается большой разницы в их содержании здесь по сравнению с содержанием в изверженных породах.

В отдельных случаях наблюдается большое сходство в химизме шлаков основных магматических пород, в особенности некоторых богатых глиноземом базальтов, а также габбро.

* * *

По своим основным свойствам шлаки близки к природным каменным материалам. Среди них наибольший интерес для использования представляет доменный шлак. Он может быть использован в различных отраслях – начиная со строительной и заканчивая сельским хозяйством. Для безопасного использования необходимо учитывать взаимодействие его составляющих с окружающей средой при использовании в готовых изделиях и в технологических процессах.

Скорость выхода шлака и продолжительность его использования могут быть разными. Состав шихтовых материалов и флюсов в последние годы очень разнообразен, получаемый шлак зачистую содержит элементы, которые недопустимы в строительных конструкциях. В этой связи необходимо размещать шлак на специальных площадках.

Список литературы

1. Переработка шлаков и безотходная технология в металлургии / М.И. Панфилов [и др.]. – М.: Металлургия, 1987. С. 6–50.
2. Лапин В.В. Петрография металлургических и топливных шлаков. – М.: Изд-во Академии Наук СССР, 1954.

4. УСЛОВИЯ РАЗМЕЩЕНИЯ ШЛАКОВ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Не все шлаки черной металлургии могут быть использованы в качестве строительных материалов. Вследствие того что некоторые из них могут содержать тяжелые металлы и большое количество кислотных соединений, прямое использование их затруднено или экономически невыгодно. Такие шлаки необходимо размещать на специализированных полигонах, которые предотвращают распространение опасных для окружающей среды элементов из состава шлака. Пути распространения этих элементов – вымывание с атмосферными осадками и ветровая эрозия.

4.1. Площадки временного складирования шлаков черной металлургии

Временное хранение отходов на производственной территории предназначается:

- для селективного сбора и накопления отдельных разновидностей отходов;
- для использования отходов в последующем технологическом процессе с целью обезвреживания (нейтрализации), частичной или полной переработки и утилизации на вспомогательных производствах.

Накопление и временное хранение промотходов на производственной территории осуществляется по цеховому принципу или централизованно. При этом хранение твердых промотходов IV класса опасности разрешается хранить навалом, насыпью, в виде гряд.

При временном хранении отходов в нестационарных складах, на открытых площадках без тары (навалом, насыпью) или в негерметичной таре должны соблюдаться следующие общие условия:

- временные склады и открытые площадки должны располагаться с подветренной стороны по отношению к жилой застройке;

- поверхность хранящихся насыпью отходов или открытых приемников-накопителей должна быть защищена от воздействия атмосферных осадков и ветров (укрытие брезентом, оборудование навесом и т.д.);

- поверхность площадки должна иметь искусственное водонепроницаемое и химически стойкое покрытие (асфальт, керамзитобетон, полимербетон, керамическая плитка и др.);

- по периметру площадки должна быть предусмотрена обваловка и обособленная сеть ливнепроводов с автономными очистными сооружениями; допускается ее присоединение к локальным очистным сооружениям в соответствии с техническими условиями;

- поступление загрязненного ливнепровода с этой площадки в общегородскую систему дождевой канализации или сброс в ближайшие водоемы без очистки не допускается.

Размещение отходов в природных или искусственных понижениях рельефа (выемки, котлованы, карьеры и др.) допускается только после проведения специальной подготовки ложа на основании предпроектных проработок.

Шлаки могут складироваться как на территории основного предприятия, так и за его пределами в виде специально спланированных отвалов и хранилищ.

Критерием предельного накопления промышленных отходов на территории промышленной организации служит содержание специфических для данного отхода вредных веществ в воздухе на уровне до 2 м, которое не должно быть выше 30 % от ПДК в воздухе рабочей зоны.

Предельное количество отходов при открытом хранении определяется по мере накопления массы отходов в установленном порядке.

Периодичность вывоза накопленных отходов с территории предприятия регламентируется установленными лимитами накопления промышленных отходов, которые определены в составе проекта развития промышленного предприятия или в самостоятельном проекте обращения с отходами.

Перевозки отходов от основного предприятия к вспомогательным производствам и на полигоны складирования осуществляются специально оборудованным транспортом основного производителя или специализированными транспортными фирмами.

Конструкция и условия эксплуатации специализированного транспорта должны исключать возможность аварийных ситуаций, потерь и загрязнения окружающей среды по пути следования и при перевалке отходов с одного вида транспорта на другой. Все виды работ, связанные с загрузкой, транспортировкой и разгрузкой отходов на основном и вспомогательном производствах, должны быть механизированы и по возможности герметизированы [1].

Шлаки черной металлургии имеют IV класс опасности. Исходя из этого размещение шлаков в окружающей среде, в том числе на территории предприятия, на котором они образовались, предусматривает те же условия, что и условия размещения ТБО на полигонах.

Площадки размещения шлаковых отходов черной металлургии должны представлять собой инженерное сооружение, обеспечивающее защиту объектов биосферы от загрязнений.

Для снижения гидростатического напора фильтрата на площадку, минимизации объемов его просачивания в грунтовые воды и предотвращения растекания фильтрата за пределы ограждающей дамбы предусматривается устройство гидротехнических сооружений – системы противofильтрационной защиты основания, состоящей из противofильтрационного экрана и системы сбора и отвода фильтрата.

Типовая схема конструкции необходимой системы противофильтрационной защиты основания площадки складирования шлаков представлена на рис. 4.1.

Противофильтрационный экран предназначен для покрытия всей площадки с целью предотвращения поступления фильтрата в подземные горизонты.

По нормативно-методическим требованиям к основанию полигона размещения твердых бытовых отходов, оно должно иметь слой связанного грунта (например, глины в естественном состоянии с коэффициентом фильтрации воды не более $0,00001$ см/с ($0,0086$ м/сут.) и толщиной не менее $0,5$ м). Площадка для складирования шлаковых отвалов должна удовлетворять тем же требованиям.

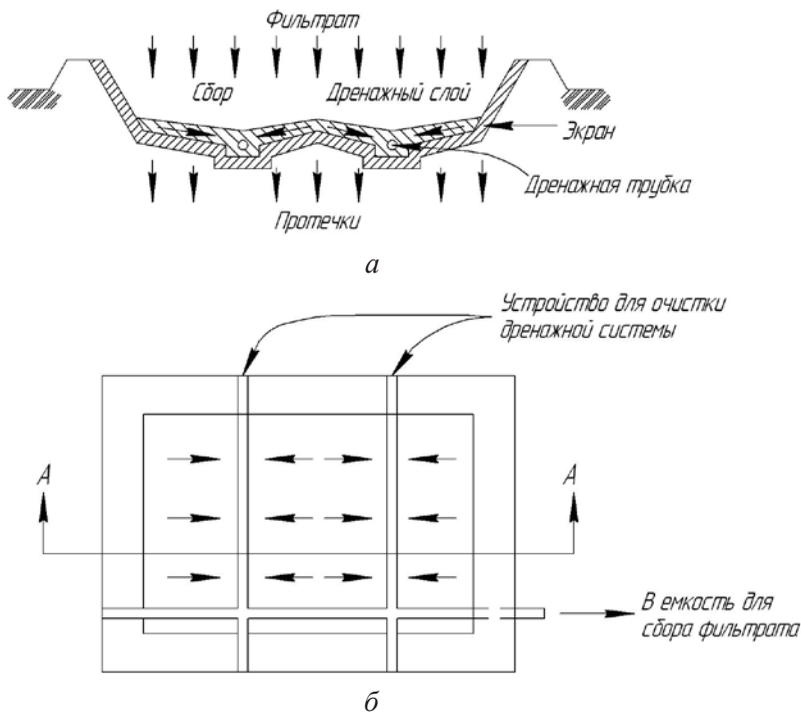


Рис. 4.1. Система противофильтрационной защиты площадки складирования шлаковых отходов: а – профиль; б – план [2]

Если грунты характеризуются коэффициентом фильтрации более 0,00001 см/с, необходимо устройство искусственных водонепроницаемых экранов для защиты грунтовых вод от воздействия фильтрата.

Для препятствия распространения вредных веществ в грунтовой среде площадка складирования шлаковых отвалов должна обладать коэффициентом фильтрации не более 10^{-5} см/с (10^{-7} м/с). Минимальная мощность геологического барьера должна составлять не менее 1 м. Если это условие невыполнимо, необходима укладка однослойного глинистого экрана толщиной не менее 0,5 м с коэффициентом фильтрации не более 10^{-7} м/с.

Искусственные защитные экраны должны обладать:

- механической прочностью к нагрузкам, которые могут возникнуть при строительстве и эксплуатации объекта;
- химической стойкостью к ингредиентам фильтрата, образующегося из отходов;
- физической стойкостью к перепадам температур, которые могут иметь место при разных климатических условиях;
- достаточной водонепроницаемостью для удержания фильтрата на площадке.

Основную сложность проектирования системы противofильтрационной защиты представляет подбор материала и конструкции противofильтрационного экрана, так как после укладки экрана, начала и завершения приема на площадку отходов она не подлежит ремонту и, тем более, замене. В то же время потенциальная опасность загрязнения окружающей среды при складировании шлаковых отходов существует более 50 лет. Поэтому противofильтрационный экран должен обладать необходимыми постоянными во времени свойствами, чтобы обеспечить долговременную защиту от поступления вредных веществ в окружающую среду.

Обычно защитные экраны выполняют из глин и суглинков. Толщина экрана составляет не менее 0,5 м. Исходная глина нарушенной структуры должна иметь коэффициент фильтрации не выше 0,001 м/сут. Поверх экрана укладывается защитный слой из местного грунта, толщиной 0,2–0,3 м [2].

Согласно требованиям минимальный изоляционный слой устанавливается из природных глин или равноценных минеральных материалов, укладываемых с уплотнением в два слоя, обеспечивающих коэффициент фильтрации не более 10^{-7} м/с при градиенте напора $i = 30$ (рис. 4.2).

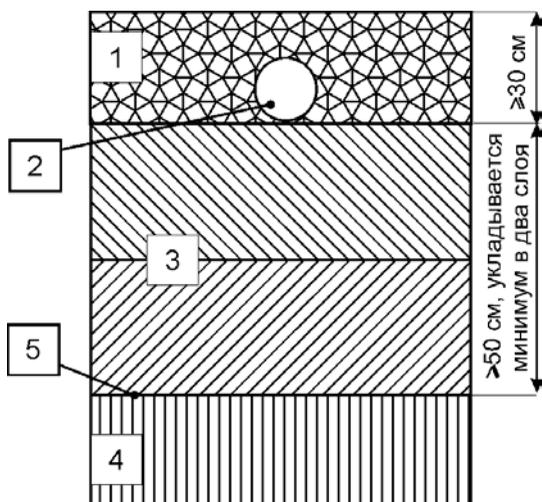


Рис.4.2. Структура глиняного экрана:
 1 – дренажный слой; 2 – дренажная труба;
 3 – минеральный изоляционный слой;
 4 – геологический барьер; 5 – планировочная
 отметка основания карты [2]

Двуслойные глиняные экраны могут включать промежуточный дренажный слой между слоями, состоящий из крупнозернистого песка, толщиной 40–60 см [2].

Для изоляции основания полигона могут применяться грунтобитумные экраны толщиной от 0,2 до 0,4 м, обработанные органическими вяжущими веществами или отходами нефтеперерабатывающей промышленности, или двойной пропиткой битума, в зависимости от состава отходов и климатических условий. В целях получения такого экрана минеральный глинистый грунт

обрабатывается на глубину 10–15 см жидким битумом или нефтью с добавлением цемента и уплотняется гладкими катками.

Обычно для защиты от инфильтрации отжимных вод в подземные водоносные горизонты устраивают экран из водоупорных материалов – естественных (глины, суглинки) и искусственных (пленочные покрытия из пластмассы, продуктов и отходов нефтехимической промышленности – битумов, смолистых материалов и т.д.). Такие комбинированные экраны состоят из трех слоев глины, уложенных с уплотнением. Коэффициент фильтрации 5×10^{-7} м/с при градиенте напора $i = 30$. Синтетическая гидроизоляция должна быть выполнена из рулонных гидроизоляционных материалов толщиной не менее 2,0 мм. Для защиты синтетической гидроизоляции на ее поверхности располагается слой мелкого песка с частицами не крупнее 0,5 мм, толщиной не менее 0,15 м или равноценные материалы – геотекстили с поверхностной плотностью не менее 700 г/м^3 (рис. 4.3) [2].

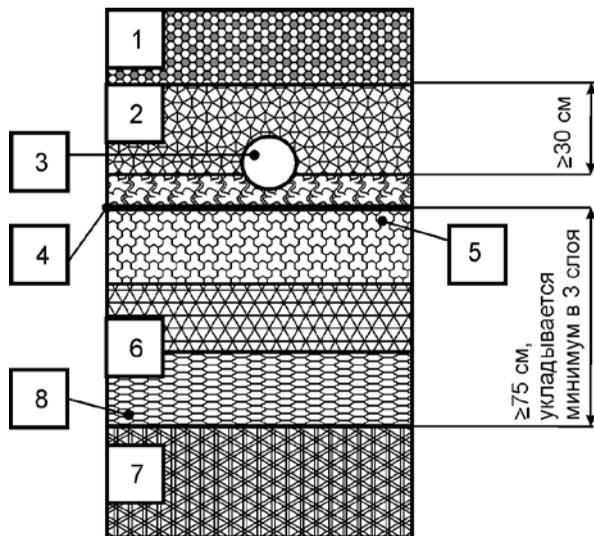


Рис. 4.3. Конструкция комбинированного глиняного экрана [2]:

1 – дренажный слой; 2 – защитный слой; 3 – дренажная труба;

4 – изоляционный слой; 5 – минеральный изоляционный слой

(верхний); 6 – минеральный изоляционный слой (нижний);

7 – геологический барьер; 8 – планировочная отметка основания карты

Также применяются полимерные искусственные экраны:

- экран двухслойный из латекса. Экран состоит из планировочного подстилающего слоя толщиной 0,3 м, слоя латекса, промежуточного слоя из песчаного грунта 0,4 м, второго слоя латекса и защитного слоя из мелкозернистого грунта толщиной 0,5 м;

- экран из полиэтиленовой пленки, стабилизированной сажей, двухслойный. Двухслойный экран состоит из подстилающего слоя – глинистого грунта толщиной не менее 0,2 м, двух слоев полиэтиленовой пленки, стабилизированной сажей, толщиной 0,2 мм. Между слоями пленки устраивается дренажный слой из крупнозернистого песка, толщиной 0,4 м. На верхний слой пленки укладывается защитный слой ($h = 0,5$ м) песчаного грунта с частицами максимальной крупности до 5 мм. Допускается применение однослойных искусственных экранов без дренажа фильтрата при благоприятных гидрогеологических условиях участка складирования: уровень грунтовых вод не менее 6 м от поверхности основания рабочих карт; наличие в основании карт суглинков с коэффициентом фильтрации не более 10^{-3} см/с и мощностью не менее 6 м. Дренажный слой предусматривается для аварийных ситуаций и контроля выхода фильтрата;

- пленочный экран из полиэтилена высокого давления толщиной 1,5–2,5 мм.

При экономическом обосновании возможно создание искусственного противofiltrационного экрана из слоя глины с коэффициентом фильтрации $10^{-8} \dots 10^{-7}$ см/с толщиной 0,3–0,4 м.

При устройстве пленочных экранов один из защитных слоев (подстилающий или покрывающий) должен быть выполнен из глинистого грунта (глина, суглинок), что позволяет локализовать дефекты, возникающие при производстве или укладке пленки.

Обычно завод-изготовитель поставляет материал в виде рулонов шириной 4–6 м. Поставляемый материал имеет сопроводительный документ – сертификат, в котором указываются обязательные характеристики (табл. 4.1).

Таблица 4.1

**Основные свойства полимерных материалов, используемых
для защитных экранов на полигонах [2]**

Свойство	Требования	Методы контроля
Внешний вид	Без видимых дефектов	Визуальный осмотр
Толщина	Отклонение от номинала – 10 %	DS/ISO 4648 – 1980
Прочность на растяжение	Удлинение до разрыва должно быть >50 %. При разрыве наблюдается растяжка и напряжение	DS/ISO 1184 – 1985 DS/ISO 37 – 1979
Прочность на разрыв	Разрыв возможен в пределах, допустимых по требованию DS/ISO	DS/ISO 638/1 – 1985
Прочность на пробой	Сила >300 Н. В месте приложения нагрузки должна быть выпуклость	ETMS N 101C, метод 2031 – 1980, SLA 280/14 – 1983
Прочность шва	Не менее 90 % от прочности на разрыв	DS/ISO 1184 – 1985 DS/ISO 37 – 1979
Качество шва	Без пузырьков	Вакуумный метод
Способность истирания	Коэффициент истирания должен быть в пределах, определяемых DIN	DIN 53375 – 1986
Изменение размера при нагревании	Максимум ± 2 %	DIN 16938 – 1980 DIN 53377 – 1969
Стойкость к температуре	Температура хрупкости < -20 °C	ISO 974 – 1980
Стойкость к погодным условиям	Снижение прочности и качества максимум на 20 %	ISO 4892 – 1985
Стойкость к озону	Допускается ухудшение качества только для резины	DS/ISO 143/1, процедура А – 1982
Химическая стойкость	Снижение качества и прочности максимум на 20 % после выдерживания в течение 16 недель при 23 °C. Снижение качества при выдерживании в течение 16 недель при 70 °C допускается	ISO 175 – 1981 DS/ISO 1817 – 1987

Перед укладкой материал должен быть свернут в рулон, защищен от повреждений при транспортировке и разрушений при укладке, уложен на поверхность подложки после контроля качества. Сварка листов и испытания швов ведутся согласно инструкциям, обязательным для каждого конкретного материала. После укладки на поверхность подложки материал должен быть защищен от разрушения сверху пластмассовым или гравийным дренажным слоем.

При сооружении дренажной системы над экраном обеспечивается защита полимерного экрана от недопустимых нагрузок.

При приемке экрана обязательны сертификаты качества сварного шва (1 образец на 100 м шва). Все образцы проверяются на проникновение фильтрата, толщину и прочность. Из каждого 5000 м² экрана отбирается один образец (1×1 м) материала, включая шов, для лабораторного анализа на прочность и проникновение фильтрата.

В настоящее время в качестве гидроизоляционных экранов широко применяются геосинтетические материалы. Например, в Германии – карбофол и секутекс.

Карбофол – это изолирующее покрытие, изготавливается из полиэтилена высокой плотности низкого давления (HDPE). Карбофол может производиться различной толщины (от 1 до 3 мм) с гладкой или структурированной поверхностью шириной 5,1 и 9,4 м. Карбофол в качестве геомембраны обеспечивает полную изоляцию от различных жидкостей, в том числе токсичных. Применение карбофола в качестве составной части гидроизоляции основания защищает грунтовые воды от загрязнения [2].

Секутекс представляет собой иглопробивной штапельно-волокнистый нетканый геотекстильный материал, используемый в качестве разделительного, фильтрующего, защитного и дренажного слоев. Он изготовлен из 100 % синтетического волокна, обеспечивающего его долговечность. Секутекс применяется в качестве защитного слоя. Он защищает геомембрану от механических повреждений.

Фирма SETCO Europe (Великобритания) выпускает рулонные геотекстильные материалы «Бентомат» на основе природного натриевого бентонита, которые используются для создания противofильтрационных экранов при строительстве различных сооружений (площадок складирования шлаковых отвалов, полигонов промышленных и бытовых отходов, резервуаров хранения нефти и ГСМ, шламовых амбаров, промышленных и декоративных водоемов и др.) для защиты от проникновения в почву и грунтовые воды загрязняющих веществ.

Материал «Бентомат» представляет собой каркас из полипропиленовых волокон, заполненный гранулами натриевого бентонита. Тканое полотно соединено с нетканым поперечными волокнами иглопробивным способом, что обеспечивает равномерное распределение и фиксацию гранул бентонита внутри каркаса.

Фирмой GSE разработаны геосинтетические материалы для создания системы изоляции основания полигонов промышленных отходов, в том числе и площадок складирования шлаковых отвалов.

Бентонитовые маты GSE GrundSeal (GCL) состоят из натриевого бентонита, прочно сцепленного клеем с геомембраной из полиэтилена высокой плотности. Материал GSE GrundSeal (GCL) сочетает высокое набухание и герметичность бентонита с низкой проницаемостью геомембраны из высокоплотного полиэтилена (коэффициент фильтрации менее 10^{-14} м/с). Защитный слой нетканого фильерного геотекстиля плотностью 25 г/м² наклеивают на поверхность бентонита, чтобы защитить бентонит на время монтажа. Гладкая подложка – геомембрана и ПЭВП – имеет толщину до 2,0 мм.

GSE HD – черная гидроизоляционная геомембрана, производимая из высококачественного и гибкого полиэтилена высокой плотности. GSE HD содержит около 97,5 % полиэтилена, 2,5 % газовой сажи и малое количество антиоксидантов. Геомембрана обладает хорошими механическими свойствами, вы-

сокой хемостойкостью к агрессивным средам, сопротивлением растрескиванию и тепловому старению.

GSE Colortex состоит из гладкого черного гидроизоляционного материала и цветного напыления. Материал стабилизируется 2 % сажи. Для того чтобы оптимизировать процесс заделки швов, на одну сторону материала наносятся специальные полосы. Эти полосы удаляются на строительной площадке, в результате чего создается гладкая и ровная поверхность.

В некоторых случаях (при высоком стоянии грунтовых вод, высокой токсичности отходов, невозможности выполнения работ по разработке грунта, в сложных инженерно-геологических условиях и т.д.) вместо защитных экранов или совместно с ними могут применяться различные виды противοфилтрационных завес.

Принцип ограждения заключается в том, что вертикальные изоляционные стены связываются в естественную преграду для грунтовых вод или в искусственно созданные изоляционные ярусы.

Доступная или технически целесообразная глубина таких изоляционных стен зависит от следующих факторов:

- характеристика грунта;
- мощность устройства;
- способность введения отдельных элементов в грунт;
- толщина стены.

Характеристики грунта существенно влияют и на фактическую толщину реактивно-струйных, инъекционных и узких стен. В рыхлой гальке герметизирующий состав распространяется гораздо лучше, чем, например, в вязком иле. Для промораживания стен важное значение имеют скорость течения и температура грунтовых вод.

Если внутри площадки складирования снизить уровень грунтовых вод, то толщина стены в несколько дециметров будет достаточной, чтобы предотвратить утечку вредных веществ.

Шпунтовые стены используют только как временную, краткосрочную защиту. Их основными компонентами являются вода, гидравлические вяжущие растворы (в основном цемент,

зольная пыль, доменный шлак), глина или грунт, гранульные составы, щебень и некоторые добавки.

Преимущества:

- шпунты извлекаются, т.е. могут быть повторно использованы;

- быстрая и экономичная работа.

Недостатки:

- зачастую плохие изолирующие функции;

- шпунт на определенной глубине подвержен коррозии.

Стены из промороженного грунта. Как и при шпунтовых стенах, речь здесь идет только о краткосрочной немедленной защите. С временно огражденной загрязненной территории грунт должен удаляться как можно быстрее. Для создания изоляционных стен посредством промораживания грунта в почву вводят холодильные трубки, в которые подается хладагент (от -10 до -20 °С). При сильном течении грунтовых вод или при ограниченном времени хорошо зарекомендовало себя применение одноразовой системы с жидким азотом (-100 °С).

Преимущества:

- в почве не остается никаких конструктивных частей; после таяния грунт возвращается в первоначальное состояние;

- возможно достаточно быстрое ограждение в любом грунте и любых отходов;

- иммобилизация вредных веществ также и в газообразной фазе.

Недостатки:

- высокая стоимость;

- ограниченность применения (в зависимости от уровня грунтовых вод).

Инъекционные стены. Создание изоляционных стен посредством традиционного инъекционного метода проводится лишь в исключительных случаях, так как:

- инъекция цемента подходит только для песочно-гравийного грунта с высокой проницаемостью;

– зернистый грунт может лишь ограниченно инъецироваться химическими веществами.

Остаточная проницаемость инъекционных стен, как правило, слишком велика (коэффициент фильтрации $K_f = 10^{-6}$ м/с).

При большой площади создание узких стен становится экономически невыгодным. Они больше всего подходят для изоляции небольших участков от воды и для труднодоступных областей.

Реактивно-струйные стены, сооруженные по струйной технологии, гораздо лучше подходят для изоляции. При этом речь идет о нагнетании раствора в грунт под высоким давлением, т.е. введении бентонито-цементной суспензии или воды с добавкой (или без) воздуха в почву под давлением 1000 атм через специальную насадку на буровой трубе. Скорость режущей струи достигает 200 м/с. Грунт полностью разрезается и частично перемешивается. Одновременно с этим грунт смешивается до однородной суспензии и затвердевает до однородной массы. В зависимости от направления движения насадки возникают несущие части стен в форме пластин или свай.

Узкие стены. Для создания узких стен в грунт сначала вводится вибрационный сердечник (стальная широкопрофильная балка). Во время виброуплотнения и извлечения сердечника через закрепленный трубопровод под давлением закачивается изоляционная суспензия, которая заполняет пустоту, образующуюся при извлечении вибросердечника, и дополнительно, в зависимости от проницаемости грунта, заполняет его поры. После извлечения вибрационного сердечника установка передвигается, и вибрационный сердечник вводится снова. Путем пересечения созданных на расстоянии друг от друга элементов стены возникает бесшовная изоляционная стена [2].

Теоретически толщина стен от 6 до 12 см достаточна для изоляции, но на практике вследствие давления инъекции, зависящей от проницаемости грунта, необходима в два раза большая толщина стены.

Преимущества:

- гибкость изолирующей стены (и при этом высокая сейсмостойкость);
- эффективность в качестве ограждения для газовых составляющих отходов;
- хорошая приспособляемость к различным характеристикам грунта;
- быстрота сооружения (до 100 м² стены в час);
- ремонтпригодность;
- экономичность: при равных характеристиках грунта даже двойная узкая стена более выгодна, чем простая шпунтовая стена толщиной 60 см.

Недостатки:

- ограниченная глубина введения сердечника;
- в очень слабом грунте узкие стены во время сооружения могут обрушиться вследствие высокого бокового давления окружающего грунта; изоляционная функция при этом утрачивается;
- устройство возможно только на легко уплотняемой почве.

Свайно-профильные изоляционные стены из грунтоцемента имеют те же преимущества, что и стены большой толщины; кроме того, при их установке применим метод вытеснения грунта без экскавации. Однако в этом случае возникает та же проблема, которую приходится решать и при ограждении захоронений по обычной технологии шпунтовых стен: грунт, извлеченный с краев захоронения, также может быть заражен настолько, что должен обрабатываться, как особые отходы.

При создании свайно-профильных изолирующих стен из грунтоцемента вытеснение грунта происходит с помощью введения закрытого снизу коробчатого профиля (составные коробчатые шпунтовые сваи). Свайные элементы по острию заканчиваются водонепроницаемыми разборными пластинами и вводятся вертикально. После укладки грунтоцемента в сухой коробчатый профиль свайный элемент вынимается с помощью буровой виброштанги и происходит уплотнение. Цементогрунт

состоит из заполнителей (песок, гравий), цемента, бентонита, наполнителей (например, известковой муки) и воды. Его состав соответствует специфическим требованиям проекта [2].

4.2. Размещение отходов черной металлургии на полигонах

Твердые промышленные отходы IV класса опасности, такие как шлаки черной металлургии, по согласованию с органами и учреждениями санитарно-эпидемиологической и коммунальной служб могут вывозиться на полигоны складирования городских бытовых отходов и применяться в качестве изолирующего инертного материала в средней и верхних частях карт полигона. Прием твердых промышленных отходов IV класса опасности на участок захоронения токсичных промышленных отходов допускается при соответствующем технико-экономическом обосновании [1].

Объекты складирования отходов производства и потребления предназначаются для длительного их хранения при условии обеспечения санитарно-эпидемиологической безопасности населения на весь период их эксплуатации и после закрытия.

Не допускается размещение полигонов на заболачиваемых и подтопляемых территориях.

Размещение отходов на территории объекта осуществляется различными способами: террасами, терриконами, грядами, в котлованах, траншеях, цистернах, емкостях, накопителях, на картах, платформах.

Твердые отходы IV класса опасности, в том числе шлаки черной металлургии, складировются на специальной карте с послойным уплотнением. Эти отходы в соответствии с санитарно-эпидемиологическим заключением могут использоваться в качестве изолирующего материала.

Отходы производства и потребления III–IV класса опасности разрешается складировать вместе с ТБО в соотношении не более 30 % от массы ТБО при содержании в их водной вытяжке

химических веществ, комплексное воздействие которых по уровню потребления кислорода (БПК₂₀ и ХПК) не превышает 4000–5000 мг/л, что соответствует фильтрату ТБО.

Без ограничения в количестве на полигоны принимаются и используются в качестве изолирующего промежуточного слоя шлаки, имеющие однородную структуру, с размером фракций менее 250 мм при условии сохранения в фильтрате уровня биохимического потребления кислорода (БПК₂₀) на уровне 100–500 мг/л, ХПК – не более 300 мг/л.

Объекты должны быть обеспечены централизованными сетями водоснабжения и канализации, допускается использование привозной воды для хозяйственно-питьевых целей в соответствии с санитарно-эпидемиологическим заключением. Для очистки поверхностного стока и дренажных вод предусматриваются локальные очистные сооружения.

Для перехвата поверхностного стока в зоне складирования полигона предусматривается система нагорных канав и дождевая канализация, а для отвода фильтрата – дренажная система.

В проекте полигона по всему периметру зоны захоронения должны быть предусмотрены кольцевой канал и кольцевой вал высотой не менее 2 м.

Для предотвращения попадания загрязнений в водоносный горизонт и грунты предусматривается гидроизоляция дна и стен ложа уплотненными глинистыми, грунтобитумно-бетонными, асфальтобетонными, асфальтополимербетонными и другими материалами, имеющими санитарно-эпидемиологическое заключение [1].

4.2.1. Организация работ на полигоне

На полигоне выполняются следующие основные виды работ: прием, складирование и изоляция отходов.

Учет принимаемых отходов ведется по объему в неуплотненном состоянии.

Организация работ на полигоне должна обеспечивать охрану окружающей среды, максимальную производительность средств механизации и технику безопасности.

На полигоне организуется бесперебойная разгрузка машин. Прибывающие на полигон машины разгружаются у рабочей карты. Площадка разгрузки машин перед рабочей картой разбивается на два участка. На одном участке разгружаются машины, на другом работают бульдозеры или катки-уплотнители.

Размещение машин на площадке разгрузки должно обеспечивать беспрепятственный выезд каждой разгрузившейся машины.

4.2.2. Складирование отходов на рабочей карте

Выгруженные из машин отходы складироваются на рабочей карте. Не допускается беспорядочное складирование отходов по всей площади полигона, за пределами площадки, отведенной на данные сутки (рабочей карты). Устанавливаются следующие размеры рабочей карты: ширина 5 м (для траншейных карт – 12 м), длина 30–150 м. Бульдозеры сдвигают отходы на рабочую карту, создавая слои высотой до 0,5 м. За счет 5–10 уплотненных слоев создается вал с пологим откосом высотой 2 м над уровнем площадки разгрузки мусоровозов. Вал следующей рабочей карты «надвигают» к предыдущему (складированием по методу «надвига»). При этом методе отходы укладывают снизу вверх (рис. 4.4). Уплотненный слой отходов высотой 2 м изолируется слоем грунта 0,25 м. (при обеспечении уплотнения в 3,5 раза и более допускается изолирующий слой толщиной 0,15). Разгрузка машин перед рабочей картой должна осуществляться на слое отходов, со времени укладки и изоляции которого прошло более 3 мес. (по мере заполнения карт фронт работ отступает от отходов, уложенных в предыдущие сутки (рис. 4.5).

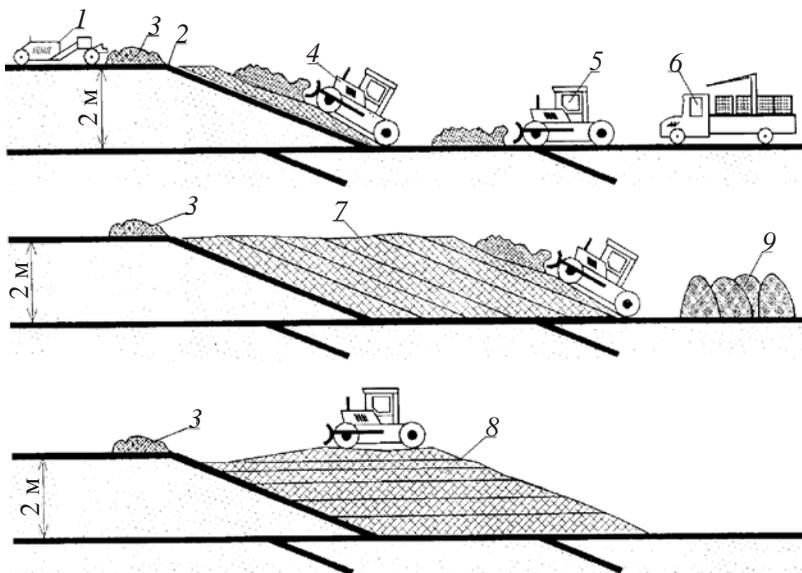


Рис. 4.4. Укладка отходов методом «надвига» (снизу вверх):
 1 – скрепер, доставляющий грунт; 2 – изолирующий слой; 3 – грунт для изоляции; 4 – бульдозер, уплотняющий отходы; 5 – бульдозер, транспортирующий отходы от места выгрузки из самосвала к рабочей карте; 6 – машина на месте выгрузки; 7 – укладка наклонных слоев; 8 – укладка тонких горизонтальных слоев; 9 – выгруженные отходы

Складирование отходов методом «сталкивания» осуществляется сверху вниз. Высота откоса должна быть не более 2,5. При методе «сталкивания» в отличие от метода «надвига» транспорт разгружается на верхней изолированной поверхности рабочей карты, образованной в предыдущий день (рис. 4.6). По мере заполнения карт фронт работ движется вперед по уложенным в предыдущие сутки отходам (рис. 4.7).

Сдвигание разгруженных машинами отходов на рабочую карту осуществляется бульдозерами. Бульдозеры, уплотняющие отходы, должны двигаться вдоль длинной стороны карты.

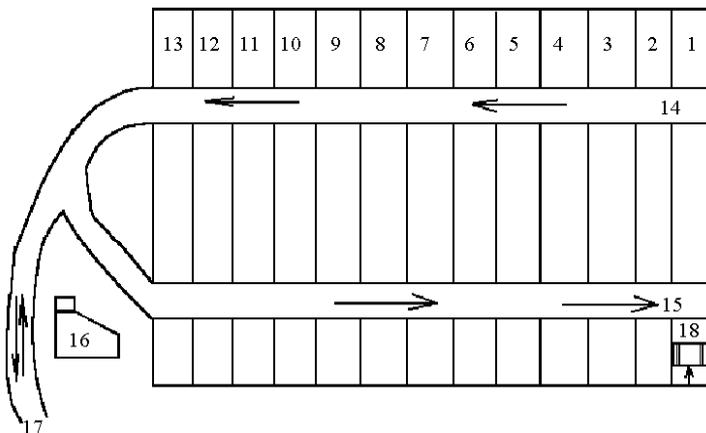


Рис. 4.5. Очередность заполнения карт методом «надвига»:
 1–13 – нумерация карт с учетом очередности заполнения их отходами;
 14 – временная дорога для выезда разгрузившихся мусоровозов;
 15 – временная дорога для прибывающих мусоровозов с отходами;
 16 – хозяйственная зона; 17 – постоянная подъездная дорога к полигону;
 18 – поперечная полоса карты с условным изображением след от двух гусениц и направления движения уплотняющего бульдозера

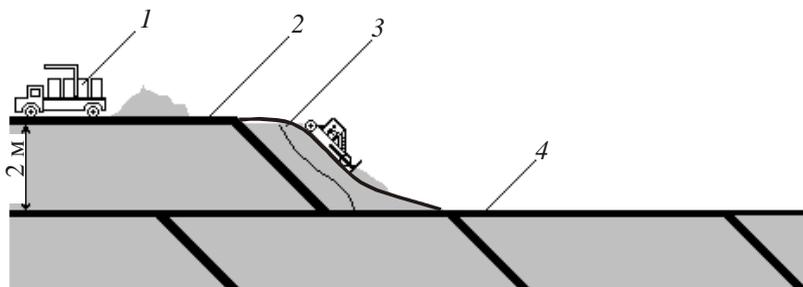


Рис. 4.6. Укладка отходов методом «сталкивания» (сверху вниз):
 1 – машина на месте разгрузки; 2 – изоляция, нанесенная в предыдущий день;
 3 – уплотнение отходов на рабочей карте;
 4 – изоляция, нанесенная 0,5–1,0 год назад

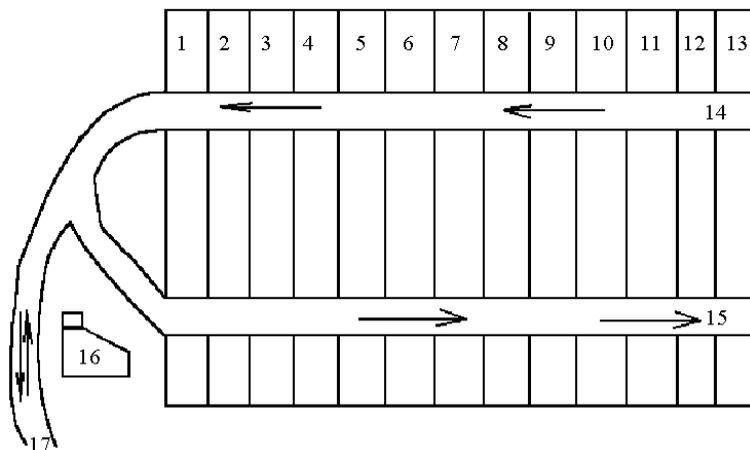


Рис. 4.7. Очередность заполнения карт при работе методом «сталкивания»: 1–13 – нумерация карт с учетом очередности их заполнения; 14 – временная дорога для выезда разгрузившихся машин; 15 – временная дорога для прибывающих машин; 16 – хозяйственная зона; 17 – постоянная подъездная дорога

Для обеспечения равномерной просадки тела полигона необходимо два раза в год делать контрольное определение степени уплотняемости отходов.

Промежуточная и окончательная изоляция уплотненного слоя отходов осуществляется грунтом. При складировании отходов на открытых, незаглубленных картах промежуточная изоляция в теплое время года осуществляется ежедневно, в холодное время года – с интервалом не более трех суток. Слой промежуточной изоляции составляет 0,25 м. Разработка грунта и доставка его на рабочую карту производится скреперами. Схема организации работ показана на рис. 4.8. Нормы времени в часах на разработку и перемещение грунта скреперами приведены в ЕНиР, сб. 2,2–1-14. Оценка дополнительного разравнивания и уплотнение грунта осуществляется по ЕНиР, сб. 2,2–1-15. Работа по изоляции строительными отходами нормируется как по изоляции грунтом II группы.

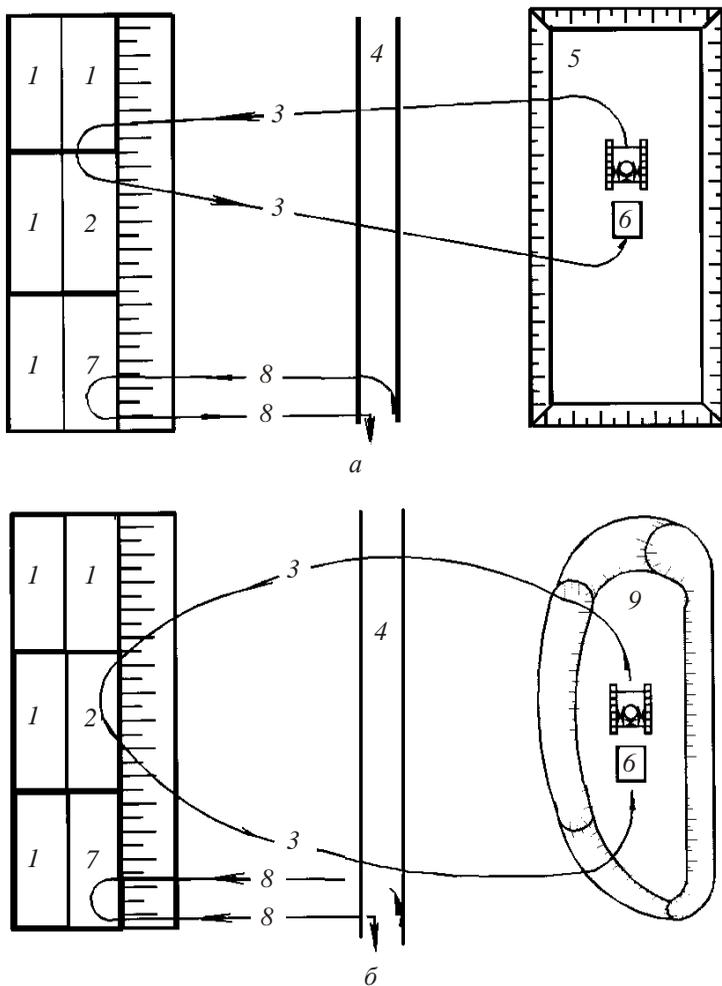


Рис. 4.8. Схема подачи грунта для изоляции отходов на рабочих картах с помощью скрепера при совместном размещении ТБО и шлаков:
а – при разработке котлована на второй очереди полигона;
б – при разработке кавальеров или холмов; 1 – изолированные карты; 2 – изолируемая карта; 3 – трасса скрепера с грунтом; 4 – временная дорога для мусоровозов; 5 – котлован второй очереди полигона; 6 – скрепер; 7 – карта, заполняемая отходами; 8 – трасса движения мусоровозов; 9 – кавальер или холм грунта

4.2.3. Контроль соблюдения требований охраны окружающей среды

Соблюдение последовательности основных операций по эксплуатации полигонов (рис. 4.9) обеспечивает выполнение требований охраны окружающей среды.

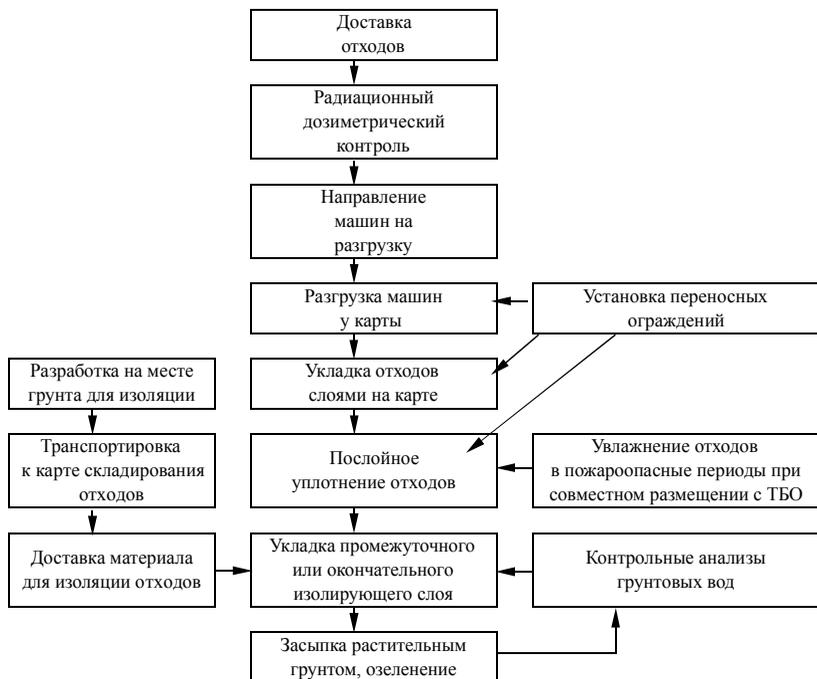


Рис. 4.9. Основные технологические операции при эксплуатации полигонов

Контроль за загрязнением грунтовых вод осуществляется с помощью взятия проб из контрольных колодцев, скважин или шурфов, заложенных по периметру полигона.

Перед взятием пробы необходимо произвести откачку или водоотлив (вода в контрольных колодцах, скважинах и шурфах застаивается). Необходимо следить, чтобы при этой операции

в воду вместе со шлангом или другими материалами не было внесено загрязнение.

При повышении окисляемости грунтовых вод система орошения (рециркуляции) переносится на следующие карты.

Регулярной очистке подлежат водоотводные каналы, загрязнения из которых могут попасть в поверхностные воды. На участках, где в граничных водоотводных сооружениях постоянно имеется сток, из канав также берут пробы воды на анализы.

Мастер полигона не реже одного раза в декаду проводит осмотр санитарно-защитной зоны и принимает меры по устранению выявленных нарушений (ликвидация несанкционированных свалок, очистка территории и т.д.)

Спецавтохозяйство один раз в квартал контролирует правильность заложения внешнего откоса полигона, который, как правило, должен быть 1 : 4.

Чтобы исключить несанкционированное складирование отходов, содержащих радионуклиды, при поступлении на полигон отходы проходят радиационный дозиметрический контроль. Для этих целей используются геолого-разведочные поисковые приборы СРП-68–01 или СРП-88Н.

Промышленные отходы (ПО), допускаемые для совместного складирования с ТБО, должны отвечать следующим требованиям: иметь влажность не более 85 %, не быть взрывоопасными, самовоспламеняющимися, самовозгорающимися. Основным санитарным условием является требование, чтобы токсичность смеси промышленных отходов с бытовыми не превышала токсичности бытовых отходов по данным анализа водной вытяжки. Заключение о возможности приема и совместного складирования ПО и ТБО выносится ЦГСЭН на основе анализов лаборатории диагностики полигона либо анализов ЦГСЭН, проводимых по договорам с предприятиями-поставщиками отходов.

Промышленные отходы IV класса опасности, принимаемые без ограничений в количественном отношении и используемые

в качестве изолирующего материала, характеризуются содержанием токсичных веществ в водной вытяжке (1 л воды на 1 кг отходов) на уровне фильтрата из твердых бытовых отходов, а по интегральным показателям – биохимической потребности в кислороде (БПК₂₀) и химической потребности в кислороде (ХПК) – не выше 300 мг/л; они должны иметь однородную структуру с размером фракций менее 250 мм.

4.3. Дренажная система сбора и отвода фильтрата

Для отвода фильтрата из тела полигона или с площадки складирования шлаковых отходов черной металлургии поверх экрана устраивается специальная дренажная система водоотвода.

Водонепроницаемое основание рабочего тела полигона или площадки временного складирования выполняется с уклоном так, чтобы поток фильтрата стекал к дренажной траншее, откуда самотеком поступал в приемный колодец насосной станции. Из насосной станции фильтрат передается либо на очистку, либо на полив рабочего тела полигона, либо площадки, в периоды, когда требуется их увлажнение (рис. 4.10).

На запроектированном полигоне в Перми схема сбора и отвода фильтрата следующая. Основание полигона имеет общий уклон. Водонепроницаемый экран выполняется из мятой глины. В верхнем слое глины вдоль общего уклона основания нарезаются траншеи: сначала траншея в середине площадки, а затем остальные. Верхний слой глины укладывается с уклонами к траншеям.

Вдоль пониженной части основания, перпендикулярно к траншеям, нарезается поперечная траншея. В продольные траншеи укладываются перфорированные дренажные трубы для сбора отжимных вод, а в поперечную траншею – труба-коллектор для приема вод из дренажных труб. Дренажные трубы соединяются с коллектором напрямую или через перепадные колодцы.

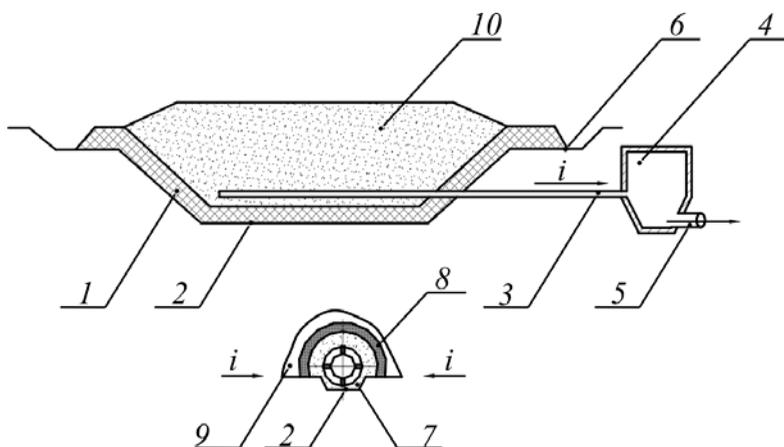


Рис. 4.10. Система сбора фильтрата высоконагружаемых полигонов:
 1 – гидроизолирующий экран; 2 – дренажная перфорированная труба;
 3 – дренажная (неперфорированная) труба; 4 – закрытая труба-коллектор; 5 – выпуск из коллектора в резервуар-накопитель или на перекачку; 6 – нагорная канава; 7 – щебень фракции 20–40 мм; 8 – щебень фракции 5–20 мм; 9 – песчаная засыпка; 10 – тело полигона

Для исключения заиливания дренажных труб и их повреждения при просадках рабочего тела полигона предусмотрены обсыпка труб фильтрующим материалом большой грязеемкости, подушки из песка, гравия, нетканых синтетических материалов.

Из сборного коллектора фильтрат самотеком по системе трубопроводов подается на насосную станцию перекачки и далее на очистные сооружения.

На полигонах США, Германии, Дании с целью улучшения сбора фильтрата и удаления его за пределы рабочего тела полигона используется система дренажных труб, уложенных в траншеи, засыпанные фильтрующим материалом (рис. 4.11). Существует несколько способов укладки труб, их стыковки, устройства сборных коллекторов, колодцев и т.д. [1]. Система сбора фильтрата в Германии представлена на рис. 4.12.

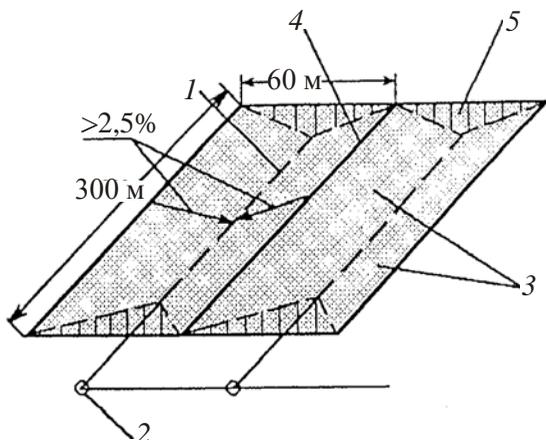


Рис. 4.11. Система сбора дренажных вод на полигоне в Германии:
 1 – дренажная труба; 2 – колодцы для сбора дренажных вод;
 3 – рабочее поле; 4 – верхняя часть рабочего поля (водораздел);
 5 – максимальный уклон 1 : 3

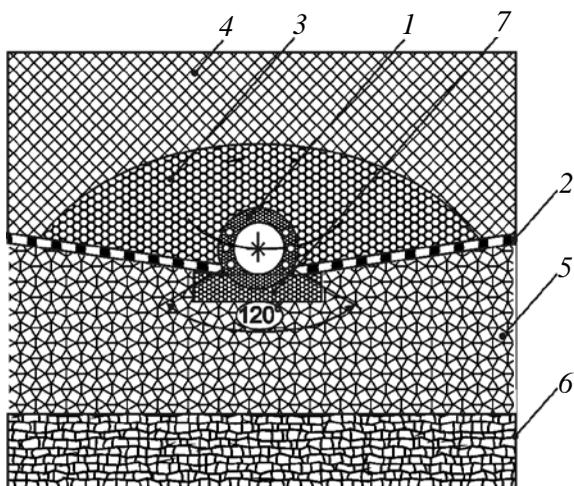


Рис. 4.12. Дрена для сбора фильтрата на полигоне (г. Ганновер, Германия): 1 – дрена $d = 200$ мм, $2/3$ с отверстиями; 2 – фильтрующий материал; 3 – фильтрующий слой крупностью 32 мм; 4 – ТБО; 5 – экран из глины (мергеля) толщиной 1 м; 6 – слой дробленых строительных отходов; 7 – песчаная подушка

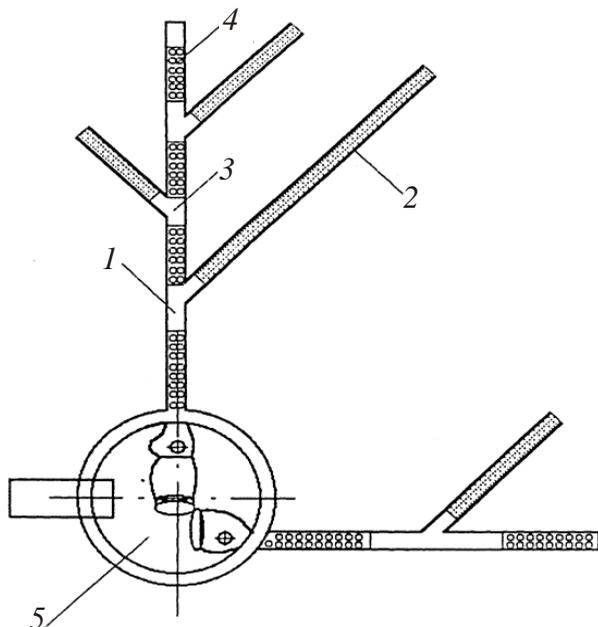


Рис. 4.13. Соединение дренажных коллекторов и дрен для сбора фильтрата на полигоне:

- 1 – дренажный коллектор $d = 200$ мм;
- 2 – дрена $d = 100$ мм с перфорацией;
- 3 – угол примыкания дрены к коллектору 60° ;
- 4 – перфорированный участок коллектора;
- 5 – сборный колодец $d = 1200$ мм

Система из дренажных труб более эффективна, чем дренажная траншея в пониженной части основания полигона, так как она исключает скопление значительных объемов фильтрата в теле полигона, снижает гидростатическое давление на водонепроницаемый экран, что уменьшает вероятность возможной инфильтрации в подземные горизонты (рис. 4.13–4.15).

По дренажным трубам фильтрат поступает в контрольно-регулирующие пруды.

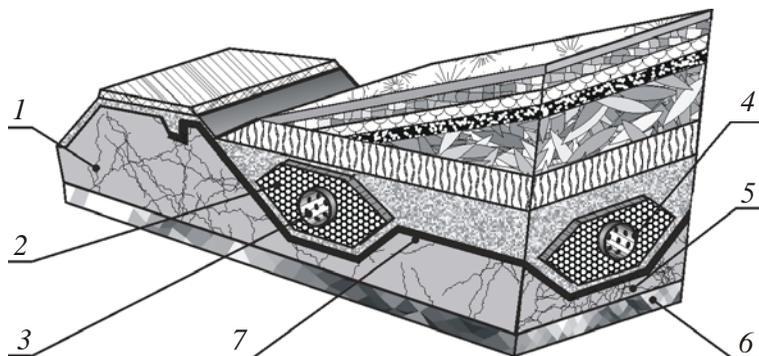


Рис. 4.14. Конструкция основания полигона: 1 – тело дамбы (грунт); 2 – перекрывающий дренажный слой (щебень); 3 – перфорированная труба для сбора фильтрата; 4 – рядовая дрена; 5 – грунт естественного залегания; 6 – коренные породы; 7 – геомембрана

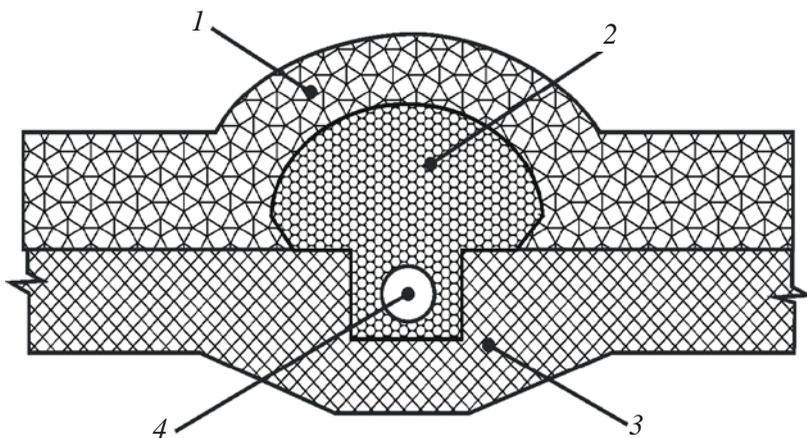


Рис. 4.15. Дренажная труба для сбора фильтрата: 1 – дренажный слой; 2 – фильтрующий материал; 3 – экран; 4 – дренажная труба

Целевое назначение контрольно-регулирующего пруда:

- накопление всех видов сточных вод полигона (фильтрата, загрязненных ливневых и хозяйственно-бытовых вод);
- усреднение состава стоков и равномерная подача их на очистные сооружения;

– первичная очистка стоков в результате длительного отстаивания.

Контрольно-регулирующий пруд должен иметь противofильтрационную защиту. Конструкция фильтрационного экрана пруда может быть аналогична конструкции противofильтрационной защиты основания полигона [4]. Из контрольно-регулирующего пруда с помощью насосных станций вода перекачивается на очистные сооружения. Проблема отвода ливневых вод с поверхности полигона решается с помощью нагорных канав, лотков, перепускных труб (рис. 4.16).

* * *

Рассмотренные схемы размещения металлургических шлаков позволяют минимизировать вредное воздействие на окружающую среду при кратковременном и долгосрочном хранении. Многолетняя практика складирования отходов металлургии на неподготовленных площадках привела к загрязнению почвы, подземных вод и поверхностных водоемов, не только граничащих со шлакоотвалами, но и значительно удаленных от них. При использовании стратегии устойчивого развития необходимо прекратить использование неподготовленных площадок даже для временного размещения отходов металлургии.

Список литературы

1. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.1.7.1322–03 «Гигиенические требования к размещению и обезвреживанию отходов производства и потребления».

2. Вайсман Я.И., Коротаев В.Н., Зомарев А.М. Реализация стратегии устойчивого развития при захоронении твердых бытовых отходов: учеб. пособие. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2007. – 500 с.

3. Строительные нормы и правила СНиП 2.01.28–85 «Полигоны по обезвреживанию и захоронению токсичных промышленных отходов. Основные положения по проектированию».

4. Инструкция по проектированию, эксплуатации и рекультивации полигонов для твердых бытовых отходов; АКХ им. Памфилова. – М., 1998.

5. ВОЗДЕЙСТВИЕ ШЛАКОВ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

Экологические проблемы в европейской промышленности начали проявляться на рубеже 50–60-х гг. XX в. Те страны, которые своевременно и объективно оценивали складывающуюся обстановку, смогли в некоторой степени предотвратить надвигающуюся опасность. В СССР первые действия в области охраны окружающей среды были предприняты в начале 70-х гг. Тогда был издан ряд постановлений правительства, направленных на предотвращение загрязнения Черного и Каспийского морей, а также охрану природы отдельных территорий Урала и Кузбасса. Однако фактическому выполнению принятых решений мешало устоявшееся пренебрежительное отношение к этой проблеме. Преобладало мнение о том, что природные богатства страны неисчерпаемы, а обширные территории могут воспринять любую экологическую нагрузку без последствий для природы и здоровья населения. Производители старались произвести больше продукции при минимуме затрат любыми способами, в том числе и за счет неумеренного потребления ресурсов, которые в то время ничего не стоили. В период принятия хозяйственных решений экологический фактор не учитывался. Продолжалось наращивание мощностей на действующих предприятиях и развитие городов вблизи промышленных центров. Соблюдение экологического законодательства по экологической безопасности считалось необязательным.

В 60–70-е гг. в СССР происходило значительное увеличение объемов производства металла, которое не сопровождалось достаточными мерами по предотвращению загрязнения окружающей среды. Например, при интенсификации мартеновского процесса кислородом, реконструкции мартеновских печей и пе-

ределке их на двухванные не устанавливались эффективные газоочистки. В результате подобных действий Министерства черной металлургии (МЧМ) СССР экологическая обстановка в таких центрах отрасли, как Магнитогорск, Челябинск, Нижний Тагил, приближалась к критической.

Постепенно проблема приобретала все большее значение, и в 1980 г. для организации и координации природоохранных работ в составе МЧМ СССР был создан Отдел охраны природы. На предприятиях появились подразделения по охране природы, увеличились соответствующие инвестиции. Первые годы шло накопление опыта и информации. Министру С.В. Колпакову удалось сделать охрану природы приоритетным направлением развития черной металлургии. Под его руководством в 1987–1988 гг. было завершено формирование отраслевой системы управления природоохранной деятельностью. На предприятиях достаточно эффективно начали работать экологические лаборатории и службы, был поднят статус их руководителей, а в ряде НИИ образовались экологические подразделения. Существенно расширилась сеть специализированных управлений по строительству и ремонту природоохранных объектов. Кроме того, был создан отраслевой экологический надзор с достаточно широкими полномочиями. К концу 80-х годов природоохранные службы могли самостоятельно проводить научные исследования, проектирование и изготовление оборудования, строительство, монтаж и ремонт своих объектов. Металлургам удалось приостановить рост загрязнения окружающей среды и стабилизировать экологическую обстановку в экологических центрах. Выбросы вредных веществ предприятиями в атмосферу и водоемы снизились на 20–25 %.

Важнейшими достижениями того времени стали разработка и начало реализации отраслевой долгосрочной экологической программы на период до 2005 г. В ней предусматривалось внедрение новых и совершенствование существующих ресурсосберегающих процессов и технологий с минимальным воздействи-

ем на природу, предотвращение и локализация промышленных выбросов в окружающую среду, их очистка от токсичных примесей, образование которых не удалось предотвратить, комплексное использование сырья и утилизация отходов, образующихся в процессе производства. Позднее с учетом этих принципов были разработаны федеральные целевые программы по оздоровлению экологической обстановки в таких городах, как Магнитогорск, Нижний Тагил, Новотроицк и др.

Однако не все руководители понимали необходимость экологической программы. Когда в 1996 г. были ликвидированы отраслевые промышленные комитеты и создано Министерство промышленности РФ, экологической службе, которая должна координировать охрану природы всей промышленности России, нашли место только в Управлении кадров. Тогда же в отрасли предпринимались попытки пойти по другому пути – пути вывода из эксплуатации экологически неблагоприятных предприятий и производств. Но этот путь мог привести только к социальной напряженности – массовой безработице, ухудшению условий жизни, росту преступности и т.д.

Вместе с тем в 90-е гг. (время экономического спада) состояние окружающей среды несколько стабилизировалось, хотя свертывание производства означало неизбежную утрату финансовых возможностей для реконструкции и модернизации предприятий и одновременно застой в экологической деятельности.

Подъем промышленности, имевший место в конце 90-х гг., привел к ухудшению экологической обстановки. Затраты на охрану природы требуют значительных средств, которые может дать только само предприятие. При этом необходимо соблюдение неперемennого условия: рост промышленного производства должен сопровождаться сокращением вредных выбросов.

Сейчас, когда Россия готовится к вступлению во Всемирную торговую организацию (ВТО), неудовлетворительные по сравнению с зарубежными экологические показатели могут отрицательно сказаться на конкурентоспособности отечественной

продукции. Это может послужить причиной пренебрежительного отношения к российскому металлу. Поэтому предусматривается проведение сравнительного анализа состояния окружающей среды и управления природоохранной деятельностью в черной металлургии Европейского союза и РФ.

Развитие человеческого общества происходило и происходит в постоянном взаимодействии с природой. Влияние человека на природу, окружающую среду неизбежно, оно усиливается по мере развития производительных сил и увеличения массы веществ, вовлекаемых в хозяйственный оборот. В настоящее время воздействие человека на природу приобретает такие масштабы, что в отдельных регионах возможны нарушения существующего в природе относительного равновесия, причем эти нарушения могут стать необратимыми. При этом чем менее совершенна технология и чем меньше внимание (в правовом, административном, воспитательном и других отношениях) этим проблемам уделяется, тем большие потери (часто невосполнимые) несет все общество. Поэтому в настоящее время промышленно развитые страны расходуют значительные средства, достигающие 2,0–2,5 % по отношению к валовому национальному продукту, на решение проблем, связанных с охраной природы.

Одной из отраслей, к деятельности которой в экологическом плане человечество предъявляет серьезные претензии, является металлургия. По степени ущерба, наносимого окружающей среде, черная металлургия в нашей стране занимает второе место среди отраслей промышленности после топливно-энергетического комплекса, отличаясь высокой ресурсоемкостью и, как следствие, большими отходами.

Ухудшение качества окружающей среды ведет к росту заболеваемости населения. По мнению медиков, более половины всех болезней вызывается вредным воздействием химических, физических и логических факторов среды. Сегодня в черной металлургии часто может оказаться более целесообразным при-

менить процесс, менее загрязняющий окружающую среду, чем контролировать с большими затратами уровень загрязнений традиционных процессов и организовывать борьбу с этими загрязнениями. В отраслях металлургии в настоящее время большим спросом пользуется разработка малоотходных технологий. Под малоотходным понимается производство, вредное воздействие которого на окружающую среду не превышает уровня, допустимого санитарными нормами, но определенная часть отходов все же имеет место (соответственно, имеются отвалы, захоронения отходов и т.п.).

Металлургия, наряду с химией, – одна из наиболее водопотребляющих отраслей промышленности. Черная металлургия страны потребляет 13–15 % общего количества воды, расходуемого всеми отраслями промышленности. В настоящее время удельный расход воды на 1 т стали, включая все технологические операции по добыче и подготовке руды, кокса, а также дальнейшему переделу чугуна в сталь, а далее – в прокат, трубы, метизы и т.д., превышает 260 м³. К сожалению, это число включает значительное количество воды из природных источников. Несмотря на предпринимаемые меры по эффективному использованию оборотной воды, более 4 % общего потребления воды из природных источников приходится на черную металлургию.

Важная роль в проблеме рационального использования и охраны водных ресурсов принадлежит нормированию водопотребления и водоотведения, использованию нетрадиционных источников водоснабжения, таких как поверхностный сток, сточные воды городов после биологической очистки.

Черная металлургия – одна из отраслей промышленности, потребляющая огромное количество материалов, по массе своей значительно превышающих массу готового продукта. В числе отходов металлургического производства особое место занимают шлаки. Количество образующихся шлаков весьма велико. Металлургические шлаки содержат ряд компонентов, которые могут быть эффективно использованы. Поэтому шлакоперера-

ботка и утилизация металлургических шлаков получила в цивилизованном мире широкое распространение, и сегодня на большинстве металлургических заводов Европы и Америки не только утилизируются все образующиеся шлаки, но и разрабатываются старые шлаковые отвалы. В шлаковых отвалах на заводах нашей страны еще хранятся сотни миллионов тонн шлака, отвалы занимают значительные площади. Переработка и использование шлаков (и уловленной плавильной пыли) в настоящее время представляют собой самостоятельную подотрасль металлургического производства.

Токсические свойства и классы опасности шлаков по данным ФККО (Федеральный классификационный каталог отходов) – код 312 029 00 01 01 4 – металлургические шлаки, съемы и пыль.

Примеры близких по составу отходов черной металлургии:

- 351 311 00 01 00 4 – отходы, содержащие черные металлы (в том числе чугунную и/или стальную пыль), несортированные;
- 351 312 00 01 99 5 – отходы, содержащие черные металлы в кусковой форме;
- 351 315 00 08 99 5 – опилки черных металлов незагрязненные;
- 351 316 00 11 00 4 – пыль черных металлов незагрязненная;
- 351 318 00 01 99 5 – скрап черных металлов незагрязненный;
- 351 320 00 01 99 5 – стружка черных металлов незагрязненная;
- 351 503 01 08 00 4 – металлическая дробь с примесью шлаковой корки (дробеструйная обработка).

Федеральный классификационный каталог отходов – перечень образующихся в Российской Федерации отходов, систематизированных по совокупности приоритетных признаков: происхождению, агрегатному и физическому состоянию, опасным свойствам, степени вредного воздействия на окружающую природную среду. Тринадцатизначный код определяет вид отходов, характеризующий их общие классификационные признаки.

Первые восемь цифр используются для кодирования происхождения отхода. Девятая и десятая цифры используются для кодирования агрегатного состояния и физической формы: 0 – данные не установлены; 1 – твердый; 2 – жидкий; 3 – пастообразный; 4 – шлам; 5 – гель, коллоид; 6 – эмульсия; 7 – суспензия; 8 – сыпучий; 9 – гранулят; 10 – порошкообразный; 11 – пылеобразный; 12 – волокно; 13 – готовое изделие, потерявшее потребительские свойства; 99 – иное. Одиннадцатая и двенадцатая цифры используются для кодирования опасных свойств и их комбинаций: 0 – данные не установлены; 1 – токсичность (т); 2 – взрывоопасность (в); 3 – пожароопасность (п); 4 – высокая реакционная способность (р); 5 – содержание возбудителей инфекционных болезней (и); 6 – т+в; 7 – т+п; 8 – т+р; 9 – в+п; 10 – в+р; 11 – в+и; 12 – п+р; 13 – п+и; 14 – р+и; 15 – т+в+п; 16 – т+в+р; 17 – т+п+р; 18 – в+п+р; 19 – в+п+и; 20 – п+р+и; 21 – т+в+п+р; 22 – в+п+р+и; 99 – опасные свойства отсутствуют. Тринадцатая цифра используется для кодирования класса опасности для окружающей природной среды: 0 – класс опасности не установлен; 1 – I-й класс опасности; 2 – II-й класс опасности; 3 – III-й класс опасности; 4 – IV-й класс опасности; 5 – V-й класс опасности).

Исходя из данных, представленных в ФККО, шлаки 312 029 00 01 01 4 (металлургические шлаки, съемы и пыль) обладают следующими свойствами: агрегатное состояние – твердое, опасные свойства – токсичны; класс опасности для окружающей природной среды – IV [4].

Отвалы металлургических производств являются техногенными объектами, которые можно исследовать как объекты по изучению высокотемпературных процессов минерагенеза и остеклования – аналог вулканической деятельности [6].

По минеральному составу и структурно-текстурным особенностям шлаки металлургических производств сопоставимы с природными вулканическими образованиями (аналог продуктов вулканической деятельности). Так, например, структура спинифекс, образование футляровидных, скелетных и дендрит-

ных кристаллов типичны для вулканических горных пород, в частности базальтов, и свидетельствуют о том, что происходило быстрое остывание расплава с образованием стекла и кристаллов в нем. Такие же структурные особенности характерны для шлаков металлургического производства. Исследование металлургических шлаков может дать понимание процессов образования вулканических горных пород.

Отметим характерное для шлаков, даже и наиболее богатых SiO_2 , отсутствие в них широко распространенного в горных породах кварца, что объясняется высокими температурами кристаллизации шлаков. Как и в случае горных пород, при выветривании шлаков (в отвалах и пр.) в них возникают вторичные минералы: портландит, кальцит, гиббсит, гидроокислы железа, сера, гипс, опал и др. [6].

Для стекла литых шлаков характерна высокая желези-стость, предопределяющая их неустойчивость в гипергенных условиях. В процессе разрушения такого стекла в окружающую среду помимо Fe и Si в значительных количествах поступают Zn, Ca, K, S, P, Mg [8].

5.1. Воздействие шлаков на атмосферный воздух

Структура техногенных образований зависит от вида и условий складирования отходов. На крупных металлургических комбинатах, например Магнитогорском, Нижнетагильском, Орско-Халиловском («Носта»), Челябинском («Мечел»), отвалы разделяют по видам производств: доменные и сталеплавильные шлаки и производственный мусор складываются отдельно. На малых заводах обычно устраивают общие отвалы, часто смешивая шлаки с мусором. При хранении отходов происходят процессы, изменяющие свойства исходной отвальной массы, химический, минеральный и гранулометрический составы, прочность, плотность и др.

По физико-технической оценке составляющие техногенных образований можно отнести к искусственно измененным связанным породам, пригодным для выемочно-погрузочных и транспортных работ. По степени связности они ближе к связно-сыпуче разрушенным породам. Гранулометрический состав техногенных образований зависит от вида шлака, способа уборки, первичной переработки, условий содержания и сроков хранения отвальной массы. В отвалах, где складировуют шлак, минуя первичную переработку, преобладают крайние классы: >120 и <10 мм. Здесь большое количество включений металла и негабаритного шлака.

За время существования металлургических заводов рядом с ними накопилось огромное количество шлаков (на одном только Чусовском их более 15 млн т). Давно известно, что даже старые, уже выведенные из эксплуатации отвалы плохо влияют на атмосферу, гидросферу и почвенный покров окружающей местности, а через них – на состояние флоры, фауны и здоровье людей. Поэтому ликвидация шлаковых отвалов сегодня стала одной из самых насущных задач охраны окружающей среды.

Самораспадающийся шлак, в котором содержится до 90 % ортосиликата кальция, охлаждается бесконтрольно. Из ковша расплавленный шлак выливают на площадку распада, где он образует огромные раскаленные докрасна глыбы. Остывая, они становятся оливковыми, вся поверхность их вздувается, и начинают брызгать фонтанчики тонкого белого порошка, еще очень горячего. Через несколько минут глыбы превращаются в горки белого или слегка сероватого порошка. Но он не твердеет от воды.

Рассыпавшийся шлак с площадки распада транспортируется в отвал. Хранение этого пылевидного шлака приносит вред. Ветер разносит его по округе, отчего у местного населения возникают заболевания легких и глаз. Смытая дождями и талыми водами шлаковая пыль загрязняет почву и водоемы, растворимые компоненты проникают в грунтовые воды, а затем в родники и колодцы [1].

Кроме того, опасными последствиями деятельности промышленных предприятий могут быть техногенные выбросы в атмосферу активных молекул и радикалов, в результате чего снижается концентрация O_3 в озоновом слое. Предприятия черной металлургии являются «поставщиками» CO , CO_2 и NO_x в атмосферу [2].

Так, общая масса выбросов загрязняющих веществ (ЗВ) в атмосферу от металлургических предприятий Новокузнецка составила 269,165 тыс. т в 2006 г. (табл. 5.1 и 5.2).

Крупнейшими источниками загрязнения атмосферного воздуха являются пять предприятий г. Новокузнецка. На их долю приходится 99,0 % выбросов ЗВ в атмосферу по данному виду деятельности (табл. 5.3). Это ОАО «Западно-Сибирский металлургический комбинат», ОАО «РУСАЛ Новокузнецк», ОАО «Новокузнецкий металлургический комбинат» (НМК), ОАО «Кузнецкие ферросплавы», ООО «Сталь НК».

Таблица 5.1

**Количество выбросов основных ЗВ предприятиями
металлургического производства**

Вещества	Выброшено в атмосферу ЗВ, тыс. т	Доля в общей массе выбросов аналогичного ЗВ по области, %
<i>Всего</i>	<i>269,165</i>	<i>20,1</i>
Твердые	31,552	16,3
Газообразные и жидкие, в том числе:	237,612	20,7
оксид углерода	207,394	54,4
диоксид серы	18,156	16,4
оксиды азота (в пересчете на NO_2)	6,431	8,2
прочие газообразные и жидкие	4,106	25,9
летучие органические соединения	1,475	26,4
углеводороды	0,046	0,008

Таблица 5.2

**Количество выбросов специфических ЗВ предприятиями
металлургического производства**

Вещества	Выброшено в атмосферу ЗВ, тыс. т	Доля в общей массе выброса аналогичного ЗВ по области, %
Пыль коксовая и агломерационная	10,717	74,2
Пыль неорганическая, содержащая <20 % SiO ₂	8,081	23,3
Железа оксиды	3,984	95,7
Пыль неорганическая, содержащая от 20 до 70 % SiO ₂	2,471	33,7
Фтористые соединения плохорастворимые	1,833	100,0
Взвешенные вещества	1,246	87,1
Фтористые соединения газообразные	1,164	99,7
Водород цианистый	0,932	99,0
Аммиак	0,777	47,7
Фенол	0,274	95,1
Сероводород	0,273	75,6
Бензопирен	0,00116	87,2

Таблица 5.3

**Динамика выбросов ЗВ в атмосферу
основными промышленными предприятиями
металлургического производства и производства готовых изделий**

Предприятие	Выброшено в атмосферу ЗВ, тыс. т		Доля в общей массе, %
	2005 г.	2006 г.	
<i>Всего</i>	<i>284,915</i>	<i>269,165</i>	<i>100,0</i>
ОАО «Западно-Сибирский металлургический комбинат» (ЗСМК), г. Новокузнецк	208,048	208,344	77,4
ОАО «РУСАЛ Новокузнецк», г. Новокузнецк	25,666	25,460	9,5
ОАО «Новокузнецкий металлургический комбинат» (НМК), г. Новокузнецк	19,470	17,120	6,4
ОАО «Кузнецкие ферросплавы», г. Новокузнецк	10,420	10,846	4,0
ООО «Сталь НК», г. Новокузнецк	16,347	4,637	1,7
Прочие предприятия	4,964	2,758	1,0

Доминирующими среди выбросов в атмосферу являются газообразные и жидкие ЗВ, из которых большая часть приходится на оксид углерода – 207,394 тыс. т (54,4 % от количества выбрасываемого оксида углерода в целом по области).

Исходя из данных табл. 5.2, значительным источником загрязнения окружающей среды в черной металлургии является агломерационное производство. Аглофабрики выбрасывают в атмосферу около 50 % всего количества оксида углерода (CO) и сернистого ангидрида (SO²), свыше 20 % оксидов азота (NO_x) и пыли. Обычно аглофабрики выбрасывают 1–6 млн м³/ч аглогазов, содержащих вредные вещества: CO – 12–85 %, CO₂ – 5–11 %, N – 0,2–5 %, пыли – 0,25 кг/м³ (средние данные по аглофабрике завода «Азовсталь»). Сравнительно небольшая аглофабрика завода «Азовсталь», например, имеет в своем составе 2 машины с площадью спекания 62,5 м³ каждая, общей производительностью 1,62 млн т агломерата в год [12].

По состоянию на 2008 г. 35 % промышленных выбросов в атмосферу приходится на черную металлургию [3]. Характерными выбросами ЗВ в атмосферный воздух для предприятий металлургического производства являются высокотоксичные и канцерогенные вещества, такие как бензопирен, водород цианистый, фенол, фтористые газообразные и плохорастворимые фтористые соединения, пыль коксовая и агломерационная, выбросы которых составляют более 90 % от массы выбросов ЗВ по области.

Экологически опасным компонентом металлургических шлаков является сера. При охлаждении шлака растворимость серы в нем падает и сера переходит в окружающую среду, воздушную или водную, загрязняя ее. Так, например, уровень загрязнения приземного слоя атмосферы г. Донецка превышает в несколько раз предельно допустимые уровни концентрации по выбросам соединений серы. Мощность выбросов SO₂ – 0,033 г/с; H₂S – 80 г/с; интенсивность выбросов – 17 700 м³/с [10].

Оксид углерода и фторсодержащие соединения сильно влияют на глобальное потепление, поэтому предприятия металлургического производства вносят наибольший вклад в выбросы парнико-

вых газов. Газообразные выбросы наибольший вред наносят вегетирующим растениям, причем особенно опасны залповые выбросы повышенной концентрации, которые вызывают появление на листьях растений участков хлороза и некроза, при более длительном воздействии наблюдается раннее пожелтение и ранний листопад.

5.2. Влияние шлаков на почву и растительность

К началу 2000 г. на территории России в отвалах, хранилищах, на полигонах и несанкционированных свалках накоплено более 1,7 млрд т токсичных отходов. В то же время на предприятиях черной металлургии было использовано 18 828,4 тыс. т и обезврежено 64,2 % общего объема образовавшихся токсичных отходов.

На ландшафты и их компоненты большое влияние оказывают техногенные выбросы предприятий черной металлургии, содержащие пыль и газы. Например, в пыли, выбрасываемой Череповецким металлургическим комбинатом, содержится 30–70 % железа и его соединений (оксидов, сульфатов, карбонатов) и 20 % соединений кальция и магния. Выбрасываемая пыль формирует зону загрязнения щелочного типа, что вызывает существенные изменения в почвенном и растительном покрове, влияет на миграцию веществ и элементов в ландшафте.

Изначально геохимическая неоднородность ландшафтов обуславливает их разную ответную реакцию на техногенное загрязнение. Для оценки ответной реакции ландшафтов и их компонентов на это загрязнение необходимы сведения о динамике, интенсивности и формах техногенных нагрузок и фоновые геохимические характеристики ландшафтов.

В настоящее время экологическую безопасность производства принято оценивать с учетом землеемкости, ресурсоемкости и отходности. По степени экологической опасности для окружающей среды черная металлургия сопоставима с химической и нефтехимической промышленностью, теплоэнергетикой.

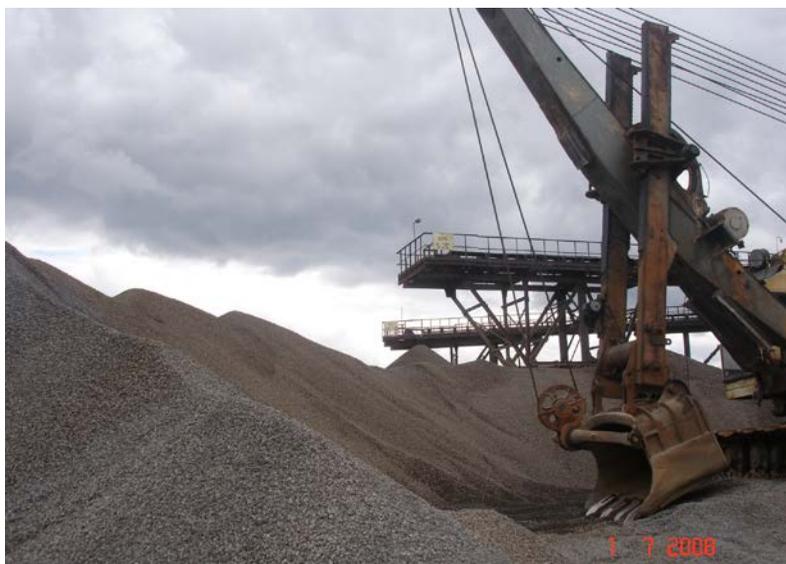


Рис. 5.1. Шлаковый отвал

Оседание пыли из пылегазовых выбросов шлаковых отвалов зависит от размеров пылинок и метеорологических условий (рис. 5.1). Крупные частицы оседают вблизи комбината и отвалов, а мелкие могут уноситься ветром на значительные расстояния, что подтверждается исследованием зольности торфа. Сфагновый и другие торфа являются ландшафтными индикаторами техногенного загрязнения, так как их слои хранят информацию за много лет.

Техногенные загрязнения накапливаются в большей степени в верхнем слое почвы и в дернине (до 10 см), что существенно для луговых растений, так как на лугах преобладает жизненная форма трав гемикриптофиты, для которых характерно расположение почек возобновления в дернине и на уровне поверхности почвы. Это обстоятельство вызывает сукцессии видового состава лугов, связанные с устойчивостью луговых трав к техногенному загрязнению.

Анализ биоразнообразия лугов четко показывает его обеднение с нарастанием техногенного загрязнения. Особенно чувствительны к техногенному загрязнению различные виды клевера – они первыми исчезают из травостоя. Сорные и рудеральные виды способны накапливать в тканях значительное количество тяжелых металлов. Поэтому в условиях техногенного загрязнения они получают преимущество перед луговыми видами.

Анализ предыдущих исследований загрязнения окружающей среды в г. Череповце позволил выявить химические элементы, преимущественно аккумулирующиеся в почвах. В некоторых образцах почв, собранных на лугах водоохранной зоны, было определено содержание подвижных форм наиболее значимых элементов.

Для борьбы с загрязнением почв рекомендуется вносить в почву торф.

Накопление техногенных загрязнений в дернине и верхнем слое почвы влияет на возобновление древостоя, затрудняя появление всходов. Поэтому, хотя некоторые луга давно перестали косить, всходы деревьев и подрост на них отсутствуют в отличие от фоновой территории, где имеется подрост деревьев высотой 1,5–3 м.

Сорные (бодяк) и рудеральные (мать-и-мачеха) растения по сравнению с луговыми травами (щучка, мятлик) накапливают особенно много меди. Этим объясняется их преобладание в загрязненных местах.

С исторической точки зрения интерес к данной проблеме появился с исследованием плодородия почв, поскольку такие элементы, как марганец, медь, цинк, молибден и, возможно, кобальт, очень важны для жизни растений и, следовательно, для животных и человека. Они известны и под названием микроэлементов, потому что необходимы растениям в малых количествах. К группе микроэлементов относятся также металлы, содержание которых в почве довольно высокое, например, железо, которое входит в состав большинства почв и занимает четвертое

место в составе земной коры (5 %) после кислорода (46,6 %), кремния(27,7 %) и алюминия (8,1 %).

Все микроэлементы могут оказывать отрицательное влияние на растения, если концентрация их доступных форм превышает определенные пределы. Некоторые тяжелые металлы, например, ртуть, свинец и кадмий, которые, по всей видимости, не очень важны для растений и животных, опасны для здоровья человека даже при низких концентрациях.

До тех пор, пока тяжелые металлы прочно связаны с составными частями почвы и труднодоступны, их отрицательное влияние на почву и окружающую среду будет незначительным. Однако, если почвенные условия позволяют перейти тяжелым металлам в почвенный раствор, появляется прямая опасность загрязнения почв, возникает вероятность проникновения их в растения, а также в организм человека и животных, потребляющих эти растения. Кроме того, при использовании ила сточных вод тяжелые металлы, содержащиеся в нем, могут загрязнить экосистему. Опасность загрязнения почв и растений зависит от: вида растений; форм химических соединений в почве; присутствия элементов, противодействующих влиянию тяжелых металлов и веществ, образующих с ними комплексные соединения; процессов адсорбции и десорбции; количества доступных форм этих металлов в почве; почвенно-климатических условий. Следовательно, отрицательное влияние тяжелых металлов зависит, по существу, от их подвижности, т.е. растворимости.

Тяжелые металлы в основном характеризуются переменной валентностью, низкой растворимостью их гидроокисей, высокой способностью образовывать комплексные соединения и, естественно, катионной способностью.

К факторам, способствующим удержанию тяжелых металлов почвой, относятся: обменная адсорбция поверхности глин и гумуса, формирование комплексных соединений с гумусом, адсорбция поверхностная и окклюзирование (способность поглощать газы расплавленными или твердыми металлами) гидратированными

окислами алюминия, железа, марганца и т.д., а также формирование нерастворимых соединений, особенно при восстановлении.

Металлы обладают способностью передаваться по цепям питания, накапливаясь в тканях растений, животных и человека. Свинцовая пыль оседает на поверхности почв, адсорбируется органическими веществами, передвигается по профилю с почвенными растворами, но выносится за пределы почвенного профиля в небольших количествах.

Благодаря процессам миграции в условиях кислой среды образуются техногенные аномалии свинца в почвах протяженностью 100 м. Свинец из почв поступает в растения и накапливается в них. В зерне пшеницы и ячменя количество его в 5–8 раз превышает фоновое содержание, в ботве картофеля – более чем в 20 раз, в его клубнях – более чем в 26 раз.

Кадмий, ванадий и цинк аккумулируются в гумусовой толще почв. Характер их распределения в почвенном профиле и ландшафте имеет много общего с характером распределения других металлов. Однако кадмий закрепляется в почвенном профиле менее прочно, чем свинец. Максимальная адсорбция кадмия свойственна нейтральным и щелочным почвам с высоким содержанием гумуса и высокой емкостью поглощения. Содержание его в подзолистых почвах может составлять от сотых долей до 1 мг/кг, в черноземах – до 15–30 мг/кг, а в красноземах – до 60 мг/кг.

Мышьяк наиболее прочно удерживается в почвах, содержащих активные формы железа, алюминия и кальция. Загрязнение почв мышьяком вызывает, в частности, гибель дождевых червей. Фоновое содержание мышьяка в почвах составляет сотые доли миллиграмма на килограмм почвы.

Цинк и медь менее токсичны, чем названные выше тяжелые металлы, но избыточное их количество в отходах металлургической промышленности загрязняет почву и угнетающе действует на рост микроорганизмов, понижает ферментативную активность почв, снижает урожай растений.

Следует отметить усиление токсичности тяжелых металлов при их совместном воздействии на живые организмы в почве. Совместное воздействие цинка и кадмия оказывает в несколько раз более сильное ингибирующее действие на микроорганизмы, чем при такой же концентрации каждого элемента в отдельности.

Многие почвенные беспозвоночные концентрируют кадмий в своих организмах. Кадмий усваивается дождевыми червями, мокрицами и улитками в 10–15 раз активнее, чем свинец и цинк.

Ландшафтная структура природоохранных зон определяет фоновое содержание химических веществ в природных водах, а также пути миграции и возможности проникания в водохранилище техногенных загрязнений. От ландшафтной структуры водоохранных зон зависит наличие в почвах и подстилающих породах определенного набора химических веществ, что связано с происхождением и формированием ландшафтов. Техногенное воздействие приводит к формированию в ландшафтах геохимических аномалий, что отражается на почвенном и растительном покрове, а также на миграции веществ и элементов [5].

5.3. Влияние шлаков на водные объекты

В технологическом цикле металлургических предприятий используется большое количество воды, что обуславливает расположение их вблизи водных объектов. Соответственно, большинство металлургических шлаков складировалось в отвалах на берегах рек и водоемов открытым способом (рис. 5.2).

При открытом способе складирования отвал металлургических шлаков является источником вторичного загрязнения окружающей среды вследствие эмиссий загрязняющих веществ в воздух, объекты гидросферы и почву. Под воздействием атмосферных осадков и в результате выветривания происходит выщелачивание из металлургических шлаков ионов тяжелых металлов и ионов жесткости, что приводит к увеличению их содержания в воде рек по сравнению с фоновыми.



Рис. 5.2. Открытый способ складирования шлаков на берегу реки

Переработка шлака является одной из основных экологических проблем в современном металлургическом производстве. Существуют различные способы переработки. Так, например, способы грануляции позволяют при сравнительно небольших капитальных затратах обеспечить быструю переработку значительного количества шлаков [13].

Однако грануляция приносит вред водным ресурсам. Существующие способы грануляции шлака связаны с его увлажнением большим количеством воды. Известно, что количество воды на грануляцию доменного шлака составляет до $3,5 \text{ м}^3$ на тонну, что приводит к безвозвратной потере и ухудшению качества питьевой воды. В ходе мокрой грануляции происходит испарение воды, которое может достигать 10 % от воды, расходуемой для данного процесса. При этом полученный шлак необходимо обезвоживать, что может потребовать расхода топлива.

Следовательно, безвозвратно теряется не только колоссальное количество воды, но и энергоресурсы.

Одним из недостатков мокрого способа грануляции является несовершенство систем оборотного водоснабжения и загрязнение воды.

Оборотные воды систем грануляции шлаков имеют температуру 45–75°C, содержат взвешенные вещества (ионы Ca^{2+} , SO_3^{2-} , HS^- , Cl^-) и обладают щелочной реакцией и высокой жесткостью.

Загрязняющими воду веществами являются известь, сероводород, тиосульфаты и аммиак при общей минерализации до 5,15 г/л. Сброс такой воды в водоемы общественного пользования вызывает их тепловое, химическое и механическое загрязнение.

Необходимо также отметить, что в процессе мокрой грануляции в результате гидролиза сульфидов в парогазовой смеси образуются токсичные серосодержащие газы (сероводород, сернистый ангидрид, элементарная сера) [13].

Препятствием для использования шлака в морском строительстве и очевидной причиной ограниченного его использования для этих целей является опасность перехода вредных веществ, прежде всего серы, из шлака в водную среду. Предварительные исследования подтвердили полную обоснованность таких опасений. Было исследовано взаимодействие с водой следующих образцов шлака МК «Азовсталь»: необработанный шлак сразу после застывания (образец 1); шлак, промытый водой (образец 2); гранулированный шлак (образец 3); шлак из отвала со сроком хранения 1 год (образец 4). Образцы 1–4 помещали в дистиллированную воду на 168 ч. Результаты анализа показывают, что использование необработанного шлака (образец 1) приведет к значительному загрязнению воды с растворением в ней большого количества серы и формированием кислотной среды из-за гидролиза сульфидов и образования сероводорода. Обработка шлака водой (образцы 2 и 3) и длительная

выдержка в отвале (образец 4) сокращает степень загрязнения водной среды в 3,0–3,5 раза, но не исключает ее полностью [11].

При помещении измельченных до 0,5 мм образцов необработанного шлака массой 100 г в 1000 мл морской воды на длительный срок (до 0,5 года) без контакта с атмосферой наблюдалось помутнение воды примерно через 1 месяц после начала эксперимента. Через 6 месяцев раствор вновь становился прозрачным. Анализ водной фазы производили еженедельно. Было установлено, что в растворе в после помещения шлака содержатся сульфаты, сульфиды, основное содержание серы (более 90 %) приходится на молекулярную серу. Через 6 месяцев вся сера в растворе перешла в сульфид-ионы – в виде сероводорода, сульфаты практически отсутствовали, концентрация молекулярной серы снижалась, а затем оставалась постоянной. Изменение концентрации молекулярной серы адекватно описывается уравнением Михаэлиса–Ментена, характеризующим рост колоний бактерий. При помещении в морскую воду, предварительно прогретую до 100 °С в течении 3 часов, образцов шлака, прокаленных в течении суток при 110 °С, подобных явлений не наблюдалось. Результаты опытов позволяют предположить, что при попадании в морскую воду необработанного шлака на его обогащенной серой поверхности начинают развиваться колонии серобактерий, восстанавливающих соединения серы до сульфидов.

Таким образом, применение при морском строительстве необработанного металлургического шлака, насыщенного серой, экологически небезопасно [11].

Проведенные оценки воздействия отвалов на состояние находящихся вблизи рек, их донных отложений, подземных вод показали существенное негативное влияние отвалов. Зафиксировано изменение химического состава вод, минерального и микрокомпонентного состава донных отложений [7].

5.4. Воздействие твердых отходов Чусовского металлургического завода на состояние р. Чусовой

Чусовской металлургический завод (ЧМЗ) – единственное в Пермском крае предприятие полного цикла чугуна–сталь–прокат, специализирующееся на выпуске проката для автомобильной промышленности, рессор для машин, пятиоксида ванадия и феррованадия. Отвал доменных шлаков ЧМЗ, расположенный в месте слияния рек Усьвы и Чусовой на высокой пойме и надпойменной террасе, оказывает негативное воздействие на речную систему. Расстояние от уреза речной воды до полигона не превышает 30 м, а на участках общей протяженностью около 850 м граница отвала совпадает с береговой линией. На этих участках складированные отходы размываются речной водой. Шлаки вывозятся с территории завода с помощью шлаковозов по отдельной железнодорожной ветке. Слив шлака осуществляется открытым способом (рис. 5.3).



Рис. 5.3. Слив шлака

Металлургические шлаки образуются при выплавке металла за счет руды (или исходного предельного металла) и флюсов. В состав шлака попадают минеральные вещества топлива, а также элементы огнеупоров печей, поэтому они обладают сложным вещественным составом. В химическом составе шлаков присутствует до 30 оксидов. Главными из них являются SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , CaO , MgO . Остальные не играют значительной количественной роли, однако могут мигрировать в окружающей среде и определять ее загрязнение.

Для оценки воздействия отвала проведено опробование воды и донных отложений рек Чусовой и Усьвы, подземных вод, стоков ЧМЗ, вещества отвалов.

В минеральном составе пород отвала по результатам рентгеноструктурного анализа преобладающими минералами шлаков являются силикаты, главным образом алюмосиликаты (группа мелилита, кордиерита), метасиликаты (группа пироксенов), ортосиликаты (группа оливина). Немаловажную роль играют соединения трех- и двухвалентных элементов типа $\text{RO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3$, окислы двухвалентных элементов (периклаз, вюстит), четырехвалентных элементов (кристобалит и тридимит). Наряду с минералами, выделившимися из расплава, встречаются в шлаках еще и случайные экзогенные минералы, попадающие в шлак из шихты, огнеупора печей (кварц, периклаз, известь и др.). При выветривании шлаков в отвалах образуются вторичные минералы: портландит, кальцит, гиббсит, гидроокислы железа, сера, гипс, опал и др.

Шлаки, образуемые при выплавке феррованадия, богаты окисью кальция. Отходы ферросплавного производства характеризуются значительным содержанием окисей металлов – Fe, Cr, Ti. Наиболее распространенными минералами являются магнетит, вюстит (табл. 5.4).

В составе пород отвала в значительных количествах присутствуют окислы, гидроокислы и карбонаты Ca и Mg. Это свя-

зано с особенностями технологического процесса – использованием известковых флюсов, поступлением ионов кальция и магния из шихты и огнеупоров; образование их возможно в результате вторичных процессов в отвале. Среди этой группы определены следующие минералы:

– *портландит* – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (гашеная известь). Высокое содержание этого минерала наблюдается в пробе 17 – 84,6 %. Гашеная известь представляет собой порошок белого цвета;

– *периклаз* – MgO . Его содержание в пробе 18 составляет 56,7 %. В процессе выветривания переходит в брусит – $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Карбонаты представлены *кальцитом* и *арагоном* CaCO_3 , *доломитом* $\text{Ca} \cdot \text{Mg}(\text{CO}_3)_2$, *магнезитом* MgCO_3 и его железистой разновидностью – *брейнеритом* $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{CO}_3$. Карбонаты отмечены во всех пробах.

Типичные шлаковые минералы представлены *геленитом* $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, *тридимитом* и *кристобалитом* (высокотемпературные полиморфные модификации кварца – SiO_2), *муллитом* $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$.

Водная вытяжка из пород отвалов характеризуется сильно щелочной реакцией ($\text{pH} = 9,1\text{--}12,6$) (табл. 5.5), высоким содержанием (мг/кг) водорастворимых солей (до 11,5), сульфатов (72,1–350,6) и хлоридов (17,8–560,2), катионов кальция (30,1–5861,7), натрия и калия (112,5–2771,6). При общем низком содержании ионов NO_3 , NO_2 , NH_4 в отдельных пробах их концентрация (мг/кг) достигает значений соответственно 37,8, 23,0, 13,2–25,0. Содержание общего железа 0–1,1 мг/кг.

Содержания микроэлементов по данным спектрального анализа в грунтах отвала (г/кг): Cu – до 5,7; Zn – до 1,83; Cr – до 1,7; Mn – до 2,5 (табл. 5.6). Следует отметить, что хром и марганец благодаря их амфотерным свойствам имеют повышенную миграционную способность в условиях щелочной среды, характерной для отвалов.

Таблица 5.4

Минералогический состав пород отвала ЧМЗ по данным рентгеноструктурного анализа (1996 г.)

Номер пробы	Минералы, %																			
	Альбит	Кальцит	Арагонит	Доломит	Микроклин	Кварц	Амфиболы	Магнетит	Вюстит	Гематит	Кордиерит	Кристаллит	Муллит	Тридимит	Брусит	Магнезит	Брейнерит	Портландит	Геленит	Периклаз
15	0,7	3,2	–	1,5	0,3	46,5	1,2	12,8	5,7	12,7	1,0	2,1	7,6	4,8	–	–	–	–	–	–
16	–	6,3	–	1,7	–	2,7	–	59,4	19,6	10,3	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
17	–	11,3	–	–	–	0,3	–	–	–	–	–	–	–	–	3,4	0,3	–	84,6	–	–
18	–	8,8	–	0,6	–	12,8	–	4	–	–	–	1,3	2,5	1,9	–	0,3	–	–	10,3	56,7
19	1	0,9	3,1	–	–	6,5	–	3,2	–	38,8	–	7,9	–	4,3	–	–	1,3	–	–	33,3

Таблица 5.5

Химический состав водной вытяжки на отвале захоронения доменных шлаков ЧМЗ, мг/кг

Номер пробы	HCO ₃	SO ₄	Cl	NO ₃	NO ₂	CO ₃	OH ⁻	Ca	Mg	Na+K	NH ₄	Fe общ.	Сумма солей	pH
15	747,5	199,4	40,8	0	0,2	433,6	–	30,1	311,1	112,5	0	0,2	1875,1	9,6
16	558,3	0	280,1	37,8	23,0	3188,0	–	77,2	0,0	2771,6	0	0,0	6935,9	11,9
17	238,0	293,0	85,1	0	0,4	0	4908,4	5861,7	0,0	163,3	25,0	0,2	11574,9	12,6
18	320,4	72,1	560,2	0	0,3	0	1658,2	2007,0	15,8	410,4	13,2	0,4	5057,7	10,1
19	338,7	350,6	17,8	0	0,5	99,0	–	99,2	54,1	165,7	0	1,1	1126,5	9,1

Таблица 5.6

Содержание микроэлементов в породах отвала ЧМЗ, г/кг

Номер пробы	Содержание микроэлементов						
	Zn	Ti	Cr	Ni	Mn	Pb	Cu
17	1,83	0,11	1,70	0,17	2,50	0,0050	0,70
18	0,26	0,10	0,14	0,036	0,046	0,0012	0,24
19	0,46	0,37	0,65	0,10	0,330	0,0037	0,37

Создание отвала захоронения доменных шлаков ЧМЗ привело к изменению гидрогеологических и гидрологических условий на этом участке. Отсыпка отвала на террасу р. Чусовой нарушила режим естественного поверхностного стока, что привело к частичной фильтрации его через отвалы, а также к заболачиванию части прилегающей территории (рис. 5.4).

Атмосферные осадки инфильтруются через химически активные грунты отвала, насыщаются водорастворимыми компонентами этих грунтов и загрязняют грунтовые воды.

Для изучения изменения состава грунтовых вод в районе отвала было пробурено и опробовано 6 скважин. Условно фоновая проба отобрана на правом берегу р. Усьвы из колодца, находящегося в 50 м от берега и на 1 км выше устья. Химический состав воды условной фоновой пробы характеризуется слабощелочной реакцией среды ($\text{pH} = 7,34$), гидрокарбонатно-кальциевым составом и минерализацией 565 мг/л. Высокое содержание хлоридов (26 мг/л), нитритов (0,06 мг/л) и нитратов (3,25 мг/л) свидетельствует о бытовом загрязнении воды в колодце.

Грунтовые воды в зоне влияния отвала распространены в аллювиальных песках и песчано-гравийных отложениях. Грунтовые воды имеют гидрокарбонатно-кальциевый состав, $\text{pH} = 6,8 \dots 8,9$, при минерализации 299–865 мг/л. В сравнении с фоновыми показателями здесь наблюдается увеличение содержания SO_4^{-2} , Cl^- , NO_3^- , Mg^{+2} , Na^+ , NH_4^- , железа общего (табл. 5.7).



Рис. 5.4. Схема г. Чусового: 1 – отвал; 2 – р. Вильва

Химический состав подземных вод в районе отвала доменных шлаков ЧМЗ, мг/л

Номер пробы	Место отбора	Глубина скв., м	HCO ₃	SO ₄	Cl	NO ₃	NO ₂	CO ₃	Ca	Mg	Na+K	NH ₄	Fe общ	Минерализация	pH
20	Колодец, правый берег р. Усьвы, 1 км выше устья (фон)	2,0	309,97	71,57	26,24	3,25	0,06	0	117,23	16,41	19,54	0,00	0,64	564,91	7,34
16	Скважина, левый берег р. Усьвы, 700 м выше устья	0,5	298,98	61,96	6,38	1,00	0,06	0	76,15	18,23	19,31	0,00	4,40	486,47	7,11
17	Скважина, левый берег р. Усьвы	0,6	326,44	66,76	7,80	1,40	0,12	0	84,17	17,01	29,20	0,76	1,29	534,95	6,98
7	Скважина, левый берег р. Усьвы	1,2	561,36	19,21	9,93	0,85	0,05	0	84,17	41,32	45,98	1,86	3,52	768,25	7,29
18	Скважина, стрелка рек Усьвы и Чусовой	1,2	612,00	4,80	32,62	1,60	0,03	0	120,24	29,77	57,24	3,35	4,11	865,76	6,80
14	Скважина, правый берег р. Чусовой, 300 м выше стрелки	0,5	131,19	52,35	19,85	1,75	0,05	12,00	18,04	14,58	48,28	0	0,62	298,71	8,90
10	Скважина, правый берег р. Чусовой, 200 м выше стрелки	0,5	338,65	104,71	31,20	0	0,06	0	74,15	41,32	33,80	0,24	0,54	624,67	8,03

Складирование шламов ЧМЗ негативно влияет на микроэлементный состав подземных вод. Превышение над фоновыми показателями: по цинку – до 8,4 раз, по титану – до 2,6 раз, по хрому – до 39 раз, по никелю – до 5,4 раз, по марганцу – до 5,9 раз, по свинцу – до 7,2 раз и по меди – до 9,7 раз (табл. 5.8).

С поверхностным и подземным стоками загрязнители поступают в поверхностные воды, существенно изменяя их химический состав. В естественных условиях воды рек Чусовой и Усьвы характеризуются $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ составом, средней минерализацией (до 500 мг/л), слабощелочной реакцией ($\text{pH} = 7,40 \dots 7,90$).

Влияние отвала в большей степени сказывается на химическом составе воды р. Усьвы, увеличивая концентрацию гидрокарбонатного иона до 146,44 мг/л и сульфатного иона до 66,76 мг/л. В зоне влияния отвала отмечается смена гидрохимической фации на гидрокарбонатно-сульфатную. В целом в районе влияния отвала наблюдается увеличение содержания SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ и общего железа (до 1,08) (табл. 5.9).

Как и в подземных водах, наибольшее влияние отвал оказывает на микроэлементный состав поверхностных вод (табл. 5.10). В районе полигона содержание цинка в воде р. Усьвы в сравнении с фоновыми значениями увеличивается в 20 раз, в воде р. Чусовой – в 22 раза; содержание титана – в 2 и 7 раз; хрома – в 10 и 9 раз; никеля – в 6 и 9 раз; марганца – в 10 и 6 раз; свинца – в 65 и 14 раз; меди – в 10 и 8 раз соответственно. По всем компонентам зафиксировано превышение рыбохозяйственных ПДК, а по цинку и меди нормативы превышены в десятки и сотни раз. Следует отметить, что содержание меди в воде рек Чусовой и Усьвы на фоновых створах превышает рыбохозяйственные ПДК в 14–45 раз, в зоне влияния отвала – в 40–294 раз.

Содержание микроэлементов в подземных водах в районе отвала доменных шлаков ЧМЗ, мг/л

Номер пробы	Место отбора	Zn	Ti	Cr	Ni	Mn	Pb	Cu
20	Колодец, правый берег р. Усьвы, 1 км выше устья (фон)	0,065	0,0170	0,0084	0,0035	0,014	0,004	0,025
7	Скважина, левый берег р. Усьвы	0,034	0,0028	0,0100	0,0072	0,031	0,0032	0,202
18	Скважина, стрелка рек Усьвы и Чусовой	0,148	0,0450	0,0270	0,0170	0,033	0,0290	0,155
14	Скважина, правый берег р. Чусовой, 300 м выше стрелки	0,155	0,0370	0,3290	0,0150	0,024	0,0032	0,244
10	Скважина, правый берег р. Чусовой, 200 м выше стрелки	0,549	0,0120	0,3100	0,0190	0,083	0,0048	0,276

Таблица 5.9

Химический состав воды рек Чусовой и Усьвы в районе отвала доменных шлаков ЧМЗ, мг/л

Номер пробы	Место отбора	HCO ₃	SO ₄	Cl	NO ₃	NO ₂	Ca	Mg	Na+K	NH ₄	Fe общ.	Минерализация	pH
р. Чусовая													
1	Левый берег, 100 м выше а/д моста (фон)	134,24	37,94	5,67	2,10	0,04	43,09	7,29	9,20	0,15	0,48	240,20	7,62
2	Правый берег, 100 м выше а/д моста (фон)	122,03	14,41	4,25	0	0,03	33,07	7,29	3,45	0,23	0,13	184,89	7,46
3	Левый берег, напротив отвала	122,03	43,23	4,25	0	0,04	34,07	6,08	18,85	0	0,10	228,65	7,49
9	200 м выше устья р. Усьвы,	122,03	28,34	5,67	0,50	0,05	36,07	6,08	9,43	0	1,08	209,25	7,58
4	Левый берег, 500 м ниже отвала	122,03	24,02	4,25	0	0,03	36,07	6,08	7,13	0	0,21	199,82	7,63
5	Правый берег, 500 м ниже устья р. Усьвы	85,42	28,34	4,25	0	0,04	27,05	3,04	11,27	0,23	0,21	159,85	7,60
р. Усьва													
12	Левый берег, 200 м выше а/д моста (фон)	91,53	28,34	4,25	0,85	0,04	29,06	4,25	9,43	0	0,16	167,91	7,90
13	Правый берег, 200 м выше а/д моста (фон)	91,53	37,94	5,67	0	0,05	30,06	5,47	11,27	0,10	0,21	182,30	7,64
6	Правый берег, в 300 м выше устья	79,63	24,02	4,25	0,85	0,03	28,06	4,25	3,45	0,15	0,43	144,81	7,79
8	Левый берег, 400 м выше устья	146,44	66,76	8,51	0	0,04	48,10	8,51	20,69	0	0,40	299,45	7,71
19	150 м выше стрелки	91,53	37,94	6,38	0,75	0,06	29,06	4,25	14,94	0,15	0,37	185,43	7,55
	Санитарно-бытовые ПДК	–	500	350	45	3,30	180	40	200 Na	1,0	0,3	1000	6,5–8,5
	Рыбохозяйственные ПДК	–	100	300	10	0,02	180	40	–	0,5	0,1	1000	6,5–8,5

Таблица 5.10

**Содержание микроэлементов в воде рек Чусовой и Усьвы
в районе отвала доменных шлаков ЧМЗ, мг/л**

Номер пробы	Zn	Ti	Cr	Ni	Mn	Pb	Cu
р. Чусовая							
1 (фон)	0,0081	0,0014	0,0021	0,0015	0,0076	0,00045	0,045
2 (фон)	0,0110	0,0015	0,0030	0,0023	0,0096	0,00043	0,036
3	0,0620	0,0490	0,0240	0,0330	0,0920	0,00520	0,214
9	0,2420	0,0100	0,0280	0,0210	0,0610	0,00620	0,294
4	0,0069	0,0300	0,0064	0,0060	0,0200	0,00029	0,198
5	0,0013	0,0006	0,0008	0,0004	0,0005	0,00010	0,024
р. Усьва							
12 (фон)	0,0110	0,0067	0,0026	0,0024	0,0045	0,00031	0,021
13 (фон)	0,0013	0,0032	0,0010	0,0009	0,0051	0,0003	0,014
6	0,0100	0,0012	0,0180	0,0220	0,0013	0,00024	0,098
8	0,2200	0,0035	0,0260	0,0150	0,0490	0,00590	0,220
19	0,2200	0,0120	0,0190	0,0110	0,0200	0,02000	0,040
Санитарно-бытовые ПДК	1,00	0,10	0,05	0,10	0,10	0,03	1,000
Рыбохозяйственные ПДК	0,01	0,06	0,02	0,01	0,01	0,01	0,001

Примечание. Местоположение отбора проб см. в табл. 5.9.

Отвал оказывает существенное влияние на донные отложения рек Усьвы и Чусовой. Вследствие размыва отвалов речными водами, особенно в период паводка, их смыва дождевыми и тальными водами, а также развевания часть веществ отвала попадает в реки, переносится водным потоком и может служить источником вторичного загрязнения поверхностных вод на значительном удалении от отвала.

Минералогический анализ песчаных отложений рек Чусовой и Усьвы показывает, что в их составе выше по течению отвала наблюдается естественная минеральная ассоциация, типичная для этой области. Она представлена в основном кварцем (54–74 %), полевыми шпатами – альбитом (12–16 %) и микроклином (6–4 %), глинистыми минералами – илеитом (4–8 %) и каолинитом (1–4 %), присутствуют слюды, хлориты, амфиболы, карбонаты (табл. 5.11).

Таблица 5.11

**Минералогический состав донных отложений
по данным рентгеноструктурного анализа, %**

Номер пробы	Место отбора	Минералы													
		Альбит	Кальцит	Хлорит	Доломит	Гипс	Илеит	Каолинит	Микроклин	Слюда	Кварц	Амфиболы	Магнетит	Вюстит	Гетит
2	Правый берег р. Чусовой, 100 м выше а/д моста	16,3	0,7	1,7	14,9	0,5	3,7	0,1	5,8	1,4	53,8	–	–	–	–
9	Правый берег р. Чусовой, 500 м ниже устья.р.Усьвы	10,1	9,5	2	–	–	2,8	2,3	2,6	3,9	66,7	–	–	–	–
12	Левый берег р. Усьвы, 200 м выше а/д моста	18,4	–	4,9	1,8	–	8,2	4,3	4,7	0,6	56,4	0,7	–	–	–
21	Левый берег р. Усьвы, 350 м выше устья	12,3	–	2,6	0,6	–	3,4	1,3	3,9	1,1	74,4	0,5	–	–	–
23	Правый берег р. Чусовой, 100 м выше стрелки	14,6	0,5	2,2	5,6	–	3,4	1,3	1,7	3,3	55,2	1,2	6,9	3,5	0,5

В районе отвалов в составе донных отложений рентгеноструктурным анализом определено значительное содержание оксидов и гидроксидов железа в форме магнетита, вюститита, гетита (суммарное содержание до 10,9 %) (см. табл. 5.8). В значительных количествах присутствуют техногенные образования – металлоидные шлаковые частицы (содержание до 30,5 %), керамические и стекловатые частицы (0,6–0,9). Аналогичные образования встречаются в донных отложениях рек многих крупных промышленных центров Урала, где длительное время существует металлургическое производство, – Нижнем Тагиле, Екатеринбурге, Челябинске и др.

Металлоидные частицы состоят в основном из окислов железа – гематита и магнетита. Их наибольшая концентрация наблюдается на стрелке рек Чусовой и Усьвы – 30,5 % (порядка 305 г/кг), максимальное содержание во фракции более 1 мм – 26,8 %. Благодаря высокой плотности их миграционная способность в водном потоке ограничена. Уже на расстоянии 1,5–2 км ниже по течению от отвала их содержание составляет 0,2–0,5 %, причем наибольшее количество – во фракции 0,50–0,25 мм.

Керамические и стекловатые частицы представляют собой отходы металлургического производства. Они достаточно устойчивы к механическим воздействиям, концентрируются во фракции 1,0–0,5 мм. Благодаря незначительной плотности слагающего их вещества (в основном силикатов) они мигрируют в водном потоке на значительные расстояния. Их наибольшее содержание (0,59–0,89 %) наблюдается в 1,5–2,0 км ниже по течению от отвала.

Естественный химический состав водной вытяжки донных отложений рек Чусовой и Усьвы характеризуется преобладанием ионов HCO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{+2} . Сумма водорастворимых солей – до 3,9 мг/кг. В районе отвала наблюдается увеличение содержания (мг/кг) SO_4^{2-} (до 1818), Cl^- (до 94), NO_3^- и NO_2^- (до 121 и 5 соответственно).

Отмечается повышенное содержание в донных отложениях ниже отвала (мг/кг) Ti – до 510, Cr – до 1200, Ni – до 1050, Mn – до 290, Cu – до 330 (табл. 5.13). Сравнение полученных

Таблица 5.12

**Химический состав водной вытяжки донных отложений
в районе полигона захоронения доменных шлаков, мг/кг**

Номер пробы	Место отбора	HCO ₃	SO ₄	Cl	NO ₃	NO ₂	CO ₃	Ca	Mg	Na+K	NH ₄	Fe общ.	Сумма солей	pH
2	Правый берег р. Чусовой, 100 м выше а/д моста (фон)	622,4	4154,7	44,3	11,8	0,4	0	1599,2	99,7	232,7	0	0,6	6765,6	7,4
3	Левый берег р. Чусовой, 100 м выше а/д моста (фон)	1263,1	655,6	51,4	0,0	0,5	0	488,0	56,5	136,1	15,5	0,6	2667,2	7,7
4	Левый берег р. Чусовой, напротив отвала	591,9	136,9	23,1	4,5	0,5	45,0	164,4	36,5	57,8	18,7	0,5	1079,6	7,6
23	Правый берег р. Чусовой, 100 м выше стрелки	652,9	725,3	28,4	21,1	1,2	40,5	354,7	60,8	127,4	1,2	0,2	2013,5	7,8
6	Левый берег р. Чусовой, 500 м ниже отвала	241,0	297,8	37,3	0,0	0,3	0	46,1	28,0	141,9	6,2	1,7	800,1	6,9
9	Правый берег р. Чусовой, 500 м ниже устья р. Усьвы	768,8	31,2	17,8	2,8	0,4	42,0	188,9	29,8	26,9	37,8	0,7	1147,4	7,7
12	Левый берег р. Усьвы, 200 м выше а/д моста (фон)	857,3	638,8	39,0	0,0	0,5	0	384,8	68,1	68,8	11,6	0,5	2069,2	7,6
14	Правый берег р. Усьвы, 200 м выше а/д моста (фон)	549,2	273,8	42,6	1,0	0,5	60,0	210,4	30,4	62,7	39,0	0,6	1270,1	7,5
11	Правый берег р. Усьвы, 400 м выше устья	686,5	74,5	19,5	5,6	0,4	48,0	161,3	29,2	42,7	49,1	0,3	1116,9	7,6
21	Левый берег р. Усьвы, 350 м выше устья	814,6	1818,0	94,0	121,1	5,1	0	502,0	218,2	287,5	7,0	0,4	3867,7	7,4
22	Стрелка рек Усьвы и Чусовой	848,2	74,5	26,6	2,9	0,5	49,5	163,4	49,9	24,4	81,8	1,0	1322,4	7,5

Содержание микроэлементов в донных отложениях, мг/кг

Номер пробы	Место отбора	Содержание микроэлементов							Тип грунта
		Zn	Ti	Cr	Ni	Mn	Pb	Cu	
13	Левый берег р. Усьвы, 200 м выше а/д моста	300	710	88	27	93	7,7	82	Песок средний
10	Правый берег р. Чусовой, 500 м ниже устья р. Усьвы	180	210	140	53	64	1,5	94	Гравий
5	Левый берег р. Чусовой, 500 м ниже отвала	510	110	180	1050	290	6,2	330	Песок средний
7	Левый берег р. Чусовой, 1,5 км ниже отвала	480	1200	290	32	81	3,7	170	Песок средний
8	Правый берег р. Чусовой, 2 км ниже отвала	210	1200	490	280	120	5,5	220	Гравий

результатов с кларками осадочных пород (по А.П. Виноградову) позволяет определить зоны максимальной аккумуляции. В донных отложениях отмечается накопление таких микроэлементов, как Zn, Cr, Ni, Cu, которое прослеживается на р. Чусовой и на расстоянии 2 км ниже отвала. Максимальная аккумуляция для цинка фиксируется ниже отвала на расстоянии 800–1500 м, хрома – 1500–2000 м, никеля – 500 м, меди – 500–1200 м.

Рассчитанные коэффициенты донной аккумуляции показывают, что по таким элементам, как Zn, Cr, Ni, Mn, Pb, даже вдоль левого берега в 500 м ниже отвала на р. Чусовой экологическое состояние выходит за пределы относительно удовлетворительного:

Zn	Ti	Cr	Ni	Mn	Pb	Cu
143	7	54	341	28	41	3

Таким образом, отвал оказывает существенное негативное влияние на состояние рек Чусовой и Усьвы, которое проявляется в изменении химического состава вод, минерального и микрокомпонентного состава донных отложений. Существующее положение требует разработки в ближайшее время мероприятий по снижению отрицательных воздействий объекта на геологическую среду [9].

* * *

По данным Всемирной организации здравоохранения, тяжелые металлы уже сейчас занимают второе место по степени опасности, уступая пестицидам и значительно опережая такие широко известные загрязнители, как диоксиды углерода и серы. В атмосферном воздухе тяжелые металлы присутствуют в форме органических и неорганических соединений, входящих в состав пыли и аэрозолей.

Анализ литературных данных свидетельствует о существенном негативном влиянии шлаковых отвалов металлургических заводов на водные объекты, атмосферу и почву. Влияние проявляется в изменении химического состава вод, минерального и микрокомпонентного состава донных отложений; в атмосферу происходит выброс высокотоксичных и канцерогенных веществ. Один из путей снижения антропогенного воздействия – использование шлаков в качестве вторичных источников сырья для промышленности и строительства.

Список литературы

1. Баталин Б.С. Вред и польза шлаковых отвалов. URL: http://vivovoco.rsl.ru/VV/JOURNAL/NATURE/10_03/DRECK.HTM
2. Запарий В.В. Черная металлургия Урала в 70–90-е годы XX века. – Екатеринбург: Банк культурной информации, 2003. – 551 с.
3. URL: http://www.metaltorg.ru/news/market_show.php?id=21565
4. URL: www.chmz.ru
5. Шаповалов Д.А., Груздев В.С. Влияние техногенных выбросов на почву и растительность // Экология и промышленность России. – 2008. – №7.
6. Потапов Д.С. Минералогия и петрография шлаков металлургического производства // Минералогия техногенеза – 2007. – Миасс: ИМин УрО РАН, 2007. – С. 109–120.
7. Брызгалов С.В. Утилизация металлургических шлаков при производстве железобетонных свай // Экология и промышленность России. – 2008. – №7.
8. Рябинин В.Ф. Стекло медеплавильных шлаков. // Тез. IV Международное совещание «Геохимия биосферы». – Новороссийск, 2008. – С. 162–163.
9. Максимович Н.Г., Блинов С.М., Меньшикова Е.А. Воздействие твердых отходов Чусовского металлургического заво-

да на состояние р. Чусовой // Проблемы геологии Пермского Урала и Приуралья: мат-лы регион. науч. конф.; Перм. гос. ун-т. – Пермь, 1998. – С. 152–154.

10. Брызгунов К.А., Гаврилова О.Н. Metallургические шлаки Донбасса. – Донецк: Донбасс, 1989. – С. 80.

11. Никош И.А., Капустин А.Е., Томаш А.А. Обработка металлургических шлаков с целью получения экологически безопасного материала для гидротехнического строительства. – Мариуполь: Украина.

12. URL: <http://masters.donntu.edu.ua/2007/fgtu/shishko/library/liter10.htm>

13. Лотош В.Е. Переработка отходов природопользования. – Екатеринбург: Полиграфист, 2007. – С. 503.

6. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ШЛАКОВ

Любые отходы можно рассматривать как вторичные материальные ресурсы, поскольку они могут быть использованы в производственных целях, либо частично (т.е. в качестве добавки), либо полностью замещая традиционные виды материально-сырьевых ресурсов. Шлаки по своим физико-химическим свойствам очень близки к изверженным горным породам, которые применяются для производства строительных материалов. На современных металлургических заводах доменные шлаки практически не складировуются, а сразу перерабатываются в полупродукт для дальнейшей переработки. При этом шлаки не размещают на полигонах, а сразу используют в строительстве. Тем самым полностью исключается вредное влияние шлаков на экологию прилегающих территорий.

6.1. Вяжущие материалы на основе металлургических шлаков

В настоящее время основным потребителем доменных шлаков является цементная промышленность. Для цементной промышленности также перспективными являются некоторые другие виды металлургических шлаков: феррохромовый, позволяющий получать цветной портландцементный клинкер; никелевые и медные, применяемые в качестве железистого компонента сырьевой цементной смеси и активной минеральной добавки; шлаки алюмотермического производства ферросплавов и вторичной переплавки алюминия и его сплавов – как сырье для производства глиноземистого цемента и сверхбыстротвер-

деющего портландцемента; сталерафинировочные шлаки, пригодные для получения расширяющихся цементов.

Для получения шлаковых вяжущих автоклавного твердения возможно применение как гранулированных, так и медленно охлажденных сталеплавильных шлаков и шлаков цветной металлургии. Шлакодержащие вяжущие можно подразделить на следующие основные группы: портландцемент и шлакопортландцемент, сульфатно-шлаковые, известково-шлаковые, шлакощелочные вяжущие. Из них наиболее важное значение для строительства имеют портландцемент и шлакопортландцемент, объем производства которых превалирует в общем выпуске цемента. Высока и технико-экономическая эффективность использования бесклинкерных шлаковых вяжущих, характеризующихся низкой себестоимостью, несложной технологией изготовления и сравнительно высокими строительно-техническими свойствами.

Портландцемент. В соответствии с европейскими нормами цементы общестроительного назначения разделяют на пять типов в зависимости от вида и содержания добавок. В группу портландцементов относят портландцемент I типа, содержащий до 5 % активных минеральных добавок, и портландцемент II типа, содержащий от 6 до 35 % минеральных добавок. Цемент III типа – шлакопортландцемент. Он может содержать от 36 до 80 % доменного шлака. Цементы IV и V типов – соответственно пуццолановый и композиционный цементы. Первый содержит от 21 до 55 % пуццолановых добавок, второй – 36–80 % композиции добавок, в которую как одна из добавок вводится обязательно доменный гранулированный шлак.

Доменный шлак в производстве цементов на основе клинкера применяют как компонент сырьевой смеси и как активную минеральную добавку. Экономическая эффективность применения гранулированного шлака в качестве активной минеральной добавки в цемент в несколько раз выше, чем в качестве сырье-

вого компонента. Как сырьевой компонент целесообразнее применять отвальные шлаки, ресурсы которых весьма велики.

По химическому составу в качестве компонента портландцементной сырьевой шихты пригодны также и сталеплавильные шлаки. Химический состав доменных шлаков позволяет использовать их вместо глинистого и части карбонатного компонентов в составе сырьевых смесей при производстве клинкера. Для доведения силикатного модуля сырьевых смесей до обычных пределов при низком содержании в шлаках Al_2O_3 (7 %) в них вводят соответствующие корректирующие добавки. Шлаки можно рассматривать как в значительной мере подготовленное сырье. В их составе СаО связан в различных химических соединениях, в том числе и в виде двухкальциевого силиката – одного из минералов цементного клинкера. Высокий уровень подготовки сырьевой смеси при применении доменных шлаков обеспечивает повышение производительности печей и экономию топлива.

Замена глины доменным шлаком позволяет снизить на 20 % содержание известкового компонента, уменьшить при сухом способе производства клинкера удельный расход сырья и топлива на 10–15 %, а также повысить производительность печей на 15 %.

Для заводов сухого способа производства, эксплуатирующих печные агрегаты с циклонными теплообменными устройствами, наиболее рациональным представляется использование шлаков в качестве компонента сырьевой смеси с организацией совместного измельчения всех исходных материалов. Практикой доказана эффективность использования шлаков в составе сырьевой смеси и при мокром способе производства. Установлено, что при использовании шлакового шлама производительность вращающихся печей увеличивается на 13–20 %, расход сырьевых материалов на 1 т клинкера снижается примерно на 12 %, удельный расход топлива – на 10–15 %. Для предохранения шлаковых шламов от загустения, расслоения и схватывания целесообразно в их состав вводить добавки поверхностно-

активных веществ (ПАВ) и применять интенсивное перемешивание. Значительный прирост производства клинкера можно получить при двухстороннем питании вращающихся печей.

Разработаны и применяются технологические схемы подачи молотого шлака в печь с ее горячего конца (рис. 6.1), а также дополнительного питания печей путем введения доменного шлака за цепную завесу и в зону декарбонизации. При этом производительность печей повышается на 20–25 %, а удельный расход топлива снижается на 10–15 %.

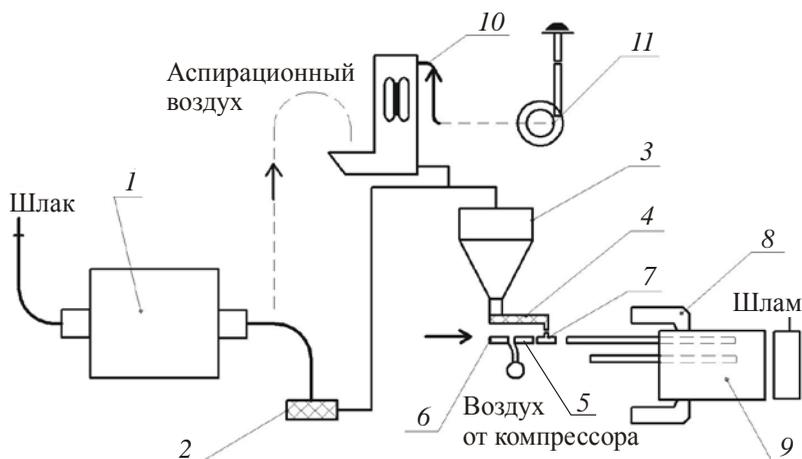


Рис. 6.1. Схема подачи шлака в печь с горячего конца при производстве портландцементного клинкера: 1 – мельница; 2 – винтовой насос; 3 – бункер молотого шлака; 4 – шнек; 5 – эжектор; 6 – расходомерная шайба для замера воздуха; 7 – шлаковая форсунка; 8 – топливная форсунка; 9 – печь; 10 – рукавный фильтр; 11 – вентилятор [4]

Представляют практический интерес способы получения портландцементного клинкера обогащением шлакового расплава необходимыми добавками.

Опробованы конвертерный и электротермический способы химического обогащения жидких доменных шлаков, при которых тепловыми агрегатами служат соответственно стационар-

ный конвертер и электродуговая печь. В последнем случае достигается высокий тепловой КПД (60–80 %) и технологическая маневренность, позволяющая при изменении электрического режима печи регулировать температурные условия плавки. Технико-экономическая эффективность указанных способов заключается в том, что металлургическое производство непосредственно кооперируется с цементным; это позволяет снизить капитальные затраты.

Технологическая схема применения техногенных продуктов в составе сырьевой смеси должна разрабатываться в зависимости от принятого способа приготовления этой смеси на каждом конкретном предприятии с учетом особенностей его сырьевой базы и типоразмеров печного агрегата. Так, для мокрого способа производства наиболее эффективна организация дополнительного питания печей шлаками. На основании разработок Южгипроцемента, подтвержденных в промышленных условиях, показана целесообразность использования для этой цели неразмолотых компонентов.

При совместном мокром помоле с гранулированным доменным шлаком влажность сырьевого шлама существенно снижается. Однако при таком способе приготовления сырьевой смеси производительность сырьевых мельниц уменьшается более чем на 30 %, а шлакосодержащий шлам склонен к загустеванию и осаждению в бассейнах. Использование неразмолотого шлака для дополнительного питания печей мокрого способа производства клинкера требует отдельного приготовления шлама с последующим смешением его со шлаком перед подачей в печь в отдельном смесителе или же непосредственно в рабочем объеме печи.

При организации подачи шлака со шламом необходимо учитывать реологические свойства шлама и его способность транспортировать шлак. За счет применения маложелезистых шлаков – доменных и феррохромовых (разновидность шлаков ферросплавного производства) – при создании восстановительных условий плавки в электропечах возможно получение белых

цементов. При окислении металлического хрома, содержащегося в феррохромовых шлаках, получают клинкеры с ровной и стойкой зеленой окраской. В портландцемент с минеральными добавками при измельчении клинкера допустимо введение до 35 % доменного шлака. При этом практически без изменения активности цемента расход клинкера снижается на 14–16 %, а расход топлива уменьшается на 17–18 %. По сравнению с бездобавочным цементом наблюдается некоторое понижение прочности на сжатие и изгиб в ранние сроки твердения, увеличивается усадка и повышается водоотделение. Коррозионная стойкость портландцемента с добавкой шлака выше, чем для бездобавочного цемента, как при нормальном твердении, так и после тепловлажностной обработки.

Портландцемент с добавкой доменных шлаков обладает достаточно высокой морозостойкостью. Он надежно защищает стальную арматуру в бетоне от коррозии. Добавка шлака в портландцемент является эффективным средством предотвращения вредного влияния щелочных оксидов, что особенно важно при использовании реакционно-способных заполнителей, а также для борьбы с высолообразованием. Хорошие результаты достигаются при использовании в портландцементе смешанной добавки, содержащей доменный шлак и активную минеральную добавку осадочного происхождения.

Шлакопортландцемент – это гидравлическое вяжущее вещество, твердеющее в воде и на воздухе, получаемое совместным тонким измельчением клинкера, требуемого количества гипса и доменного гранулированного шлака 65–80 % или тщательным смешиванием тех же материалов, измельченных отдельно.

Гранулированные доменные шлаки в производстве шлакопортландцемента, так же как и портландцемент, применяют не только как активную минеральную добавку, но и в качестве сырьевого компонента цементного клинкера. Вместо доменных шлаков при получении шлакопортландцемента можно применять электротермофосфорные шлаки.

Шлакопортландцемент является одним из наиболее эффективных видов вяжущих, так как при его производстве значительная часть клинкера заменяется более дешевым гранулированным шлаком. При использовании доменных шлаков для производства шлакопортландцемента топливно-энергетические затраты на единицу продукции снижаются в 1,5–2 раза, а себестоимость – на 25–30 %. Например, при производстве шлакопортландцемента марки М400 расход топлива в среднем на 36 % ниже, чем при производстве бездобавочного портландцемента той же марки. Расход электроэнергии сокращается на 12 %, а затраты на содержание и эксплуатацию оборудования – на 10–15 %. При обычной температуре измельченные шлаки без активирующих добавок практически не обладают способностью твердеть, что объясняется отсутствием или низким содержанием в них достаточно активных фаз.

Практически единственным компонентом шлаков, способным хотя и медленно, но твердеть при нормальной температуре, является двухкальциевый силикат. Ряд других минералов приобретает гидравлические свойства лишь в условиях повышенной температуры и повышенного давления водяного пара, а также при введении активизаторов. Интенсивнее, чем кристаллы, взаимодействуют с водой шлаковые стекла. Гидравлическая активность шлакового стекла зависит от температуры выпускаемого из печи расплава, его химического состава, характера и скорости грануляции.

Важно, особенно для формирования начальной прочности цементов, чтобы условия грануляции обеспечивали получение шлака с плотной стекловидной структурой.

Доменные шлаки при производстве цементов. Качество доменных шлаков при производстве цементов характеризуется коэффициентом качества и процентным содержанием оксидов: Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , MnO . Доменные гранулированные шлаки как компоненты цементов подразделяют на три сорта (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Параметры качества доменных шлаков [4]

Показатель	Сорта		
	1	2	3
Коэффициент качества, не менее	1,65	1,45	1,20
Al ₂ O ₃ , %, не менее	8,0	7,5	Не нормировано
MgO, %, не менее	15	15	15
TiO ₂ , %, не менее	4	4	4
MnO, %, не менее	2	3	4

Шлакопортландцемент с содержанием шлака 25–40 % обычно применяют в тех же условиях, что и обычный портландцемент. Цементы, содержащие 40–80 % шлака, используются как низкотермичные в массивных гидросооружениях и в сооружениях, подвергающихся действию агрессивных вод, а также для изготовления изделий при тепловлажностной обработке. Оптимальные свойства шлакопортландцемент приобретает при выборе рационального состава, структуры и соотношения шлакового и клинкерного компонентов цемента, а также их дисперсности. Установлено, что на строительно-технические свойства шлакопортландцемента и бетонов на его основе основные шлаки влияют благоприятнее, чем кислые.

Росту прочности шлакопортландцемента содействует также применение клинкера с повышенным содержанием наиболее активных минералов ($C_3S + C_3A = 65 \dots 75 \%$). При этом для кислых шлаков желательно применять алитовые среднеалюминатные клинкеры ($C_3S = 60 \dots 70 \%$; $C_3A < 8 \%$). Положительный эффект достигается при использовании в сочетании с доменными шлаками низкотемпературного клинкера, содержащего до 5 % свободного CaO, который служит щелочным активизатором.

В процессе гидратации и твердения шлакопортландцемента участвуют шлаковая и клинкерная составляющие. В начальный период процесса гидратации в результате гидролиза минералов-силикатов образуется пересыщенный раствор $Ca(OH)_2$, который в сочетании с гипсом оказывает активизирующее влияние на

взаимодействие с водой шлакового стекла. Наряду с обычными продуктами при твердении шлакопортландцемента образуются гелеобразные гидратные соединения с преобладанием низкоосновных гидросиликатов кальция.

Затвердевший шлакопортландцементный камень характеризуется меньшим содержанием кристаллического $\text{Ca}(\text{OH})_2$, частично связанного зернами шлака, и более плотной гидросиликатной гелевой структурой. Этими особенностями структуры объясняются высокая водонепроницаемость и устойчивость к агрессивным средам, что и определяет область применения шлакопортландцемента.

Технологическая схема производства шлакопортландцемента (рис. 6.2) предусматривает сушку гранулированного шлака до остаточной влажности 1–2 % и совместное измельчение его с клинкером.

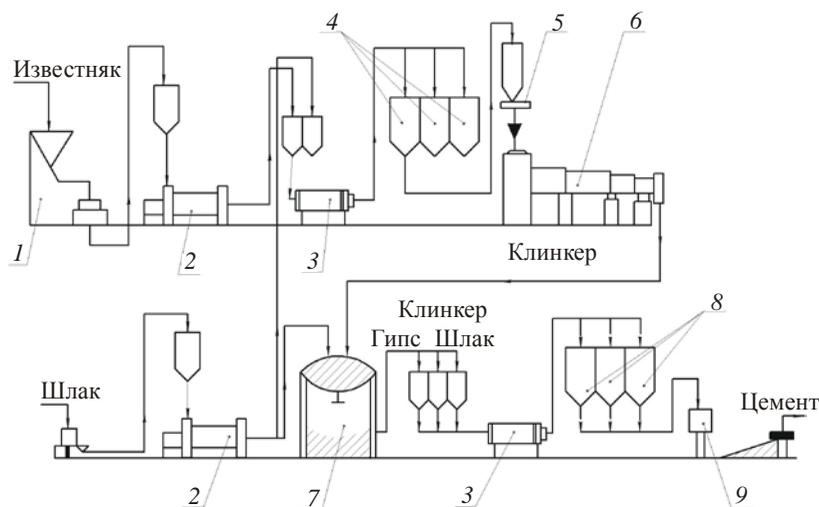


Рис. 6.2. Схема производства шлакопортландцемента:
 1 – дробилка; 2 – сушильный барабан; 3 – мельница;
 4 – смесительные силосы; 5 – смесительный шнек;
 6 – вращающаяся печь; 7 – клинкерный склад;
 8 – цементные силосы; 9 – упаковочная машина [4]

В зависимости от сравнительной сопротивляемости клинкера и шлака измельчению возможны две схемы помола. По первой клинкер предварительно измельчают сначала в первой мельнице, а затем уже во второй совместно со шлаком. Такая схема рациональна при более низкой размалываемости шлака, чем клинкера. Она позволяет обеспечить более тонкий помол клинкера, что ускоряет твердение шлакопортландцемента. При одинаковой размалываемости шлака и клинкера рационален их совместный помол. Одностадийный совместный помол недостаточно эффективен при применении кислых шлаков. Для повышения активности шлакопортландцементов возможен также мокрый помол шлаков и последующее смешивание шлакового шлама в бетономешалке с портландцементом.

Положительный эффект также достигается при введении в процессе помола шлакосодержащих цементов-добавок – пластификаторов и ускорителей твердения. Цементная промышленность выпускает обычный, быстротвердеющий и сульфатостойкий шлакопортландцементы. При производстве сульфатостойкого шлакопортландцемента используют клинкер с содержанием C_3A не более 8 % и шлак с содержанием Al_2O_3 не более 8 %.

Для получения быстротвердеющего шлакопортландцемента рационален двухстадийный помол, т.е. предварительное измельчение клинкера с последующим совместным помолом клинкера и шлака до удельной поверхности не менее $4000 \text{ см}^2/\text{г}$. Двухстадийный помол обеспечивает более тонкое измельчение клинкерных зерен; он целесообразен при использовании основных шлаков, по размалываемости близких к клинкеру. Конечная прочность и другие свойства шлакопортландцемента улучшаются также и при более тонком измельчении шлака.

Исследования на ряде цементных заводов показали, что при содержании в быстротвердеющем шлакопортландцементе шлака 30–40 % и удельной поверхности $3500 \text{ см}^2/\text{г}$ через 2–3 сут. достигается прочность 25–30 МПа при марке цемента 500. При удельной поверхности $4000 \text{ см}^2/\text{г}$ прочность цемента при сжатии через

1 сут. составляет 15–20 МПа. При одном и том же расходе цемента на 1 м³ бетона быстротвердеющий шлакопортландцемент позволяет на 10–30 % сократить продолжительность тепловлажностной обработки железобетонных изделий, причем в большинстве случаев прочность после пропаривания составляет 70–90 % марочной прочности. После тепловлажностной обработки бетоны, приготовленные на быстротвердеющем шлакопортландцементе, продолжают интенсивно набирать прочность.

Шлакопортландцемент не оказывает корродирующего воздействия на стальную арматуру в железобетонных изделиях и прочно сцепляется с ней.

Технические свойства шлакопортландцемента. Строительно-технические свойства шлакопортландцемента характеризуются рядом особенностей по сравнению с портландцементом:

– более низкой плотностью $\rho = 2,8...3 \text{ г/см}^3$;

– несколько замедленным схватыванием и нарастанием прочности в начальные сроки твердения.

Изготавливают следующие марки шлакопортландцемента: М300; М400; М500. Быстротвердеющий шлакопортландцемент через 2 сут. имеет прочность на сжатие не менее 15 МПа. Марка его должна быть не менее М400. Для сульфатостойкого шлакопортландцемента установлены марки М300 и М400. Для строительства массивных сооружений, работающих в водной среде, кроме высокой стойкости шлакопортландцемента к химической агрессии важно его пониженное тепловыделение, достигающее к 3-м и 7-м суткам твердения примерно 141 и 197 кДж/кг соответственно. Особенностью шлакопортландцемента, важной для заводского производства сборного железобетона, является интенсивный рост его прочности при пропаривании, особенно в области высоких температур. Наиболее интенсивно растет прочность при изгибе. Одновременно повышаются морозо-, соле- и трещиностойкость. Характерно, что эффективность шлакопортландцемента при тепловлажностной обработке повышается по мере увеличения количества шлака в цементе, что обу-

словлено образованием при повышенной температуре и щелочно-сульфатной активизации дополнительного количества гидросиликатов кальция и формированием плотной мелкопористой структуры цементного камня. Пониженное содержание в шлакопортландцементе свободного гидроксида кальция объясняет его более высокую стойкость к агрессивному воздействию мягких и сульфатных вод, а также к повышенным температурам. Морозостойкость шлакопортландцемента несколько ниже морозостойкости портландцемента; она уменьшается с увеличением содержания шлака. Бетоны на шлакопортландцементе обычно выдерживают 50–100 циклов попеременного замораживания и оттаивания. Существенно повысить морозостойкость бетонов на шлакопортландцементе можно введением воздухововлекающих веществ.

Шлакопортландцемент – универсальный вяжущий материал, его можно эффективно применять для бетонных и железобетонных конструкций, наземных, подземных и подводных сооружений. С применением шлакопортландцемента возведены крупнейшие гидроэлектростанции на Днестре, Енисее и др., он был широко использован для строительства предприятий черной металлургии и других отраслей тяжелой индустрии в Донбассе, на Урале, в Сибири, Закавказье. Шлакопортландцемент успешно применяют для производства сборных железобетонных конструкций и изделий с применением пропаривания. Имеется положительный опыт применения шлакопортландцемента для строительства дорог и аэродромов.

Цементы специального назначения. Кроме шлакосодержащих цементов на основе портландцементного клинкера, широко применяемых во всех областях строительства, металлургические шлаки являются сырьевыми материалами для ряда вяжущих, обладающих специальными свойствами.

Некоторые виды шлаков, и в частности отвалы шлаки алюмотермического производства, могут использоваться для получения глиноземистого цемента – высокопрочного быстротвердеющего вяжущего, основные свойства которого определя-

ются преобладанием в его составе низкоосновных алюминатов кальция (табл. 6.2).

Таблица 6.2

Химический состав шлаков алюмотермического производства [4]

Шлак при производстве	Содержание оксидов, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	B ₂ O ₃
Ферротитана	0,5–1,5	69–74	0,5–1,0	8–12	1–4	9–15	–	–
Металлургического хрома	0,9–1,5	70–78	0,1–0,5	8–10	1–2	–	7–9	–
Ферробора	2,0–3,0	60–64	2–5	15–20	7–9	–	–	3–9

Минералогический состав отвальных шлаков представлен в основном глиноземом (60–80 %), магнезиальной шпинелью (3–10 %) и соединениями титана, хрома и бора в зависимости от разновидности шлака. Перспективным видом сырья для производства обычного глиноземистого цемента являются отмытые шлаки вторичной переплавки алюминия и его сплавов. Предложен способ спекания смеси из указанных шлаков, мела и небольшого количества гипса, который позволяет получать глиноземистый цемент с высокими строительно-техническими свойствами. Глиноземистый шлак может быть использован для получения расширяющегося цемента. В НИИцементе Ю.Ф. Кузнецовой и И.В. Кравченко предложен расширяющийся портландцемент (РПЦ), который состоит из портландцементного клинкера (60–65 %), глиноземистого шлака (5–7 %), двухводного гипса (7–10 %) и гидравлической добавки (20–25 %). Портландцементный клинкер должен содержать не менее 7 % C₃A и не менее 55 % C₃S. В природном двухводном гипсе должно быть не менее 95 % CaSO₄•2H₂O.

Тампонажный цемент. Дефицитность глиноземистого шлака заставила искать более доступный его заменитель. В 1965 г. И.В. Кравченко и Г.И. Чистяковым был предложен расширяющийся портландцемент, в котором был применен отход стале-

плавильного производства – сталерафинировочный глиноземистый шлак. Исследования показали, что замена глиноземистого шлака сталерафинировочным, имеющим несколько иной минералогический состав, не ухудшила строительно-технических свойств расширяющего портландцемента. Активная минеральная добавка в составе расширяющегося портландцемента может быть представлена осадочными горными породами типа трепелов или опок или доменным гранулированным шлаком. При выпуске РПЦ осуществляют совместный помол указанных материалов до тонкости помола, характеризующейся остатком на сите № 02 не более 1 % и на сите № 008 – не более 7 %.

На основе металлургических шлаков предложен ряд тампонажных вяжущих и растворов для тампонирования нефтяных и газовых скважин. В процессе цементирования существенное значение имеют структурно-механические свойства тампонажных растворов. Интенсивное загустевание цементных суспензий часто является причиной серьезных осложнений при цементировании. Шлаковые растворы в течение длительного времени после затворения не подвергаются загустеванию. Однако существенным недостатком шлаковых растворов является большая водоотдача. Снижение водошлакового отношения способствует повышению вязкости растворов и ускоряет их схватывание.

Весьма важным свойством шлакового тампонажного цемента является коррозионная стойкость камня, находящегося в контакте с агрессивными пластовыми водами. Коррозионным процессом для портландцемента и цементно-бентонитовых смесей в основном является выщелачивание извести. Наиболее интенсивно этот процесс протекает в первые три месяца твердения. В условиях высоких температур вследствие ускорения проницаемости портландцементного камня последний еще больше подвергается коррозии. При температуре 100 °С в камне из чистого портландцемента в агрессивной среде через один год количество извести уменьшилось на 21,44 % по сравнению с первоначальным ее содержанием. Шлаковый камень, твердеющий

при высоких температурах и давлениях, ведет себя иначе. С повышением температуры даже в условиях агрессивной среды гидратационная активность шлакового цемента и прочность камня возрастают. Концентрация извести в его составе уменьшается на 4–6 % по сравнению с исходной. Поэтому в агрессивной среде в условиях высоких температур и давлений шлаковый цемент имеет существенное преимущество перед портландцементом. Отмеченные выше свойства характеризуют шлаковый цемент как тампонажный материал, удовлетворяющий основным требованиям цементирования высокотемпературных скважин. Однако в случае введения активаторов шлаки могут быть применены при температурах значительно ниже 120 °С. В качестве активирующего компонента наиболее эффективным является портландцемент. Медленно схватывающиеся шлаковые растворы при введении в них незначительного количества тампонажного цемента приобретают почти те же сроки схватывания, что и тампонажные растворы.

Шлакопортландцементные растворы являются хорошим тампонажным материалом, дающим камень высокой плотности. При добавлении к шлаку 10–20 % портландцемента сроки схватывания раствора при температуре 22 °С сокращаются почти в 10 раз (с 50–60 до 6–7 ч). При высоких температурах незначительные добавки портландцемента к шлаку приводят к более резкому ускорению сроков схватывания. Так, при введении 10 % портландцемента в шлак начало схватывания раствора при 75 °С наступает в 25–30 раз быстрее. Регулирование сроков схватывания количеством добавляемого портландцемента не всегда эффективно. В качестве ускорителей сроков схватывания шлакопортландцементных растворов могут быть применены хлористый кальций или хлористый натрий.

В основном шлакопортландцемент в «холодных» скважинах применяется для повышения коррозионной стойкости камня при изоляции агрессивных пластовых вод.

Шлакопесчаный цемент. Шлакопесчаный цемент готовится путем совместного помола шлака с песком. При этом получают тампонажные материалы с гаммой разнообразных свойств, обеспечивающих необходимое качество цементирования скважин при различных условиях. Несмотря на то, что молотый песок обладает большей удельной поверхностью по сравнению с песком естественной крупности, шлаковые растворы, приготовленные с добавлением молотого песка, в отличие от аналогичных цементно-песчаных растворов, не подвергаются интенсивному загустеванию в течение длительного времени после их приготовления. Это обстоятельство имеет большое значение при прокачивании раствора в скважину.

Введение молотого песка в шлаковый раствор не только позволяет увеличивать сроки схватывания, но и положительно влияет на физико-механические свойства камня. Сроки схватывания раствора и прочность камня зависят от содержания песка и тонкости его помола. С увеличением дозировки песка сроки схватывания возрастают. Добавка песка в шлак в количестве 20–60 % в смеси повышает прочность камня. Такая же дозировка песка обеспечивает снижение его водо- и газопроницаемости. На основе некоторых видов шлаков, и в частности феррохромового, можно получать цветные цементы и пигменты. Поскольку состав феррохрома строго нормируется, колебания химического состава феррохромового шлака незначительны, что гарантирует стабильность технологического процесса получения цементов и пигментов на основе феррохромового шлака. Феррохромовый шлак представляет собой серый порошкообразный материал с высокой дисперсностью, которая объясняется полиморфным превращением двухкальциевого силиката, сопровождающимся увеличением объема. При этом удельная поверхность шлака равна 2500–2800 см²/г. Данные седиментационного анализа показали, что содержание тонких фракций (размером менее 40 мкм) составляет более 70 %. Ввиду близости химического состава феррохромового шлака к портуландцементу, наличия

в нем ряда модифицирующих элементов и оксида хрома – сильного хромофора – этот вид шлака можно использовать в качестве основного компонента сырьевой смеси для получения цветных цементов, в частности для получения зеленого цемента и пигментов широкой цветовой гаммы. По своим характеристикам зеленый цемент на основе феррохромового шлака полностью отвечает требованиям ГОСТов. При этом температура обжига цементного клинкера значительно ниже температуры обжига декоративных цементных клинкеров, выпускаемых цементными заводами.

Бесклинкерные шлаковые вяжущие – это продукты тонкого измельчения шлаков, содержащие добавки активизаторов их твердения. Шлаки способны самостоятельно твердеть при нормальных условиях лишь при существенном содержании в них гидравлически активных фаз. Шлаки содержат такие фазы обычно в незначительных количествах, и в нормальных условиях или при пропаривании в условиях атмосферного давления не твердеют или твердеют очень медленно и характеризуются невысокой прочностью. При использовании гранулированных шлаков с высоким содержанием стекла их твердение можно вызвать введением добавок – активизаторов, способствующих проявлению потенциальных вяжущих свойств шлакового стекла.

Различают щелочную, сульфатную и комбинированную активизацию шлаков. В качестве щелочных активизаторов шлака используют известь, а также натриевые и калиевые щелочные соединения. При сульфатной активизации в шлаки вводится добавка сульфата кальция обычно в виде гипса или ангидрита.

Введение добавок-активизаторов нарушает термодинамически неустойчивое равновесие шлакового стекла, способствует его перестройке с образованием гидросиликатов, гидроалюмосиликатов, что сопровождается твердением и синтезом искусственного камня. При повышенном содержании щелочной добавки, характерном для шлакощелочных вяжущих, возможно обра-

зование щелочных гидроалюмосиликатов, способствующих твердению шлаков.

Сульфатная активизация шлаков приводит к образованию в твердеющей системе шлак – сульфат кальция – вода гидросульфоалюминатов кальция. Комбинированная (щелочно-сульфатная) активизация шлаков типична в композиции их с портландцементом, содержащем гипс и образующем в результате гидролиза клинкерных минералов гидроксид кальция.

Активизаторы тщательно смешивают со шлаком при их совместном измельчении (сульфатно-шлаковые, известково-шлаковые вяжущие) или затворении водными растворами (шлакощелочные вяжущие).

Сульфатно-шлаковые цементы. Сульфатно-шлаковые цементы – это гидравлические вяжущие вещества, получаемые совместным тонким измельчением доменных шлаков и сульфатного возбuditеля твердения (гипса или ангидрита) с небольшой добавкой щелочного активизатора (извести, портландцемента или обожженного доломита).

Широкое распространение из группы сульфатно-шлаковых получил гипсошлаковый цемент, содержащий 75–85 % шлака, 10–15 % двуводного гипса или ангидрита, до 2 % оксида кальция или 5 % портландцементного клинкера. Высокая активизация обеспечивается использованием ангидрита, обожженного при температуре около 700 °С, и высокоглиноземистых основных шлаков. По мере уменьшения основности шлаков целесообразно увеличение концентрации извести (от 0,2 г/л СаО для основных шлаков до 0,4–0,5 г/л для кислых).

Разновидностью этой группы цементов является также шлаковый бесклинкерный цемент, состоящий из 85–90 % шлака, 5–8 % ангидрита и 5–8 % обожженного доломита. Степень обжига доломита зависит от основности шлаков. При использовании основных шлаков обжиг ведут при температуре 800–900 °С до частичного разложения СаСО₃, а кислых – при температуре 1000–1100 °С до полной диссоциации СаСО₃ (рис. 6.3).

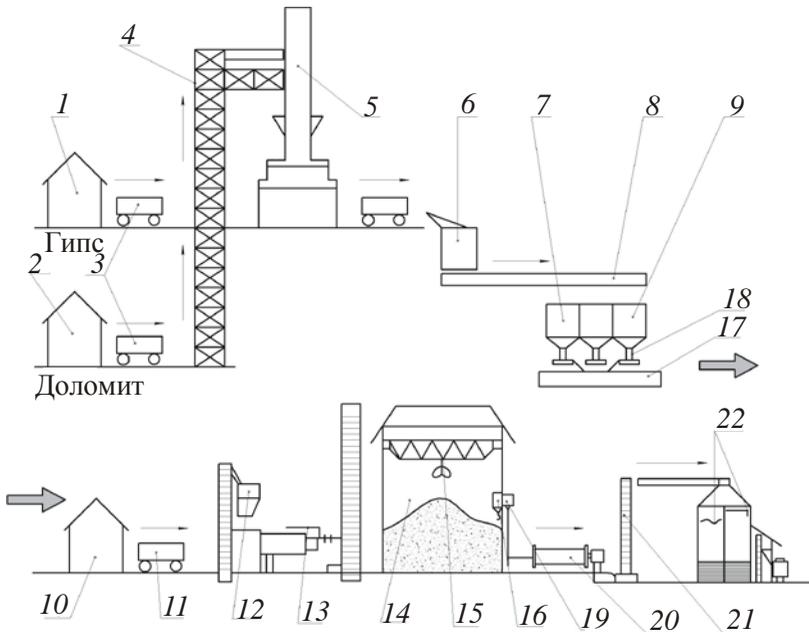


Рис. 6.3. Схема производства сульфатно-шлакового цемента при использовании доломита: 1 – склад доломита; 2 – склад гипса; 3 – вагонетка; 4 – подъемник печи; 5 – шахтная печь для обжига доломита; 6 – дробилка; 7 – бункер обожженного доломита; 8 – бункер ангидрита; 9 – бункер гипса; 10 – склад мокрого шлака; 11 – вагонетка; 12 – приемный бункер сушильного барабана; 13 – сушильный барабан; 14 – склад сухого шлака; 15 – грейферный кран; 16 – бункер шлака над мельницей; 17 – шнек; 18 – питатель; 19 – бункер добавок; 20 – шаровая мельница; 21 – элеватор; 22 – силосы сульфатно-шлакового цемента [4]

Активность сульфатно-шлаковых цемента существенно зависит от тонкости измельчения. Высокая удельная поверхность вяжущих ($4000\text{--}5000\text{ см}^2/\text{г}$) достигается с помощью мокрого помола. При высокой тонкости измельчения и рациональном составе прочность этих цемента не уступает прочности портландцемента. Однако недостатком сульфатно-шлаковых

цементов является быстрое снижение активности при хранении; характерным для них является связывание повышенного количества воды при гидратации, что вызывает в бетонах значительный сдвиг оптимального соотношения В/Ц в сторону больших значений (до 0,5–0,65). Пониженная пластичность сульфатно-шлаковых цементов обуславливает существенное снижение прочности бетонов на их основе по мере отощения, т.е. увеличения содержания заполнителей.

Оптимальная температура твердения этих цементов – 20–40 °С, при более низких или более высоких температурах прочность снижается.

Как и другие шлаковые вяжущие, сульфатно-шлаковые цементы имеют небольшую теплоту гидратации к 7 сут., что позволяет применять их при возведении массивных гидротехнических сооружений. Этому способствует также их высокая стойкость к воздействию мягких и сульфатных вод. Химическая стойкость сульфатно-шлаковых цементов выше, чем шлакопортландцемента, что делает их применение целесообразным в различных агрессивных условиях.

Сульфатно-шлаковые вяжущие твердеют сравнительно медленно. Их марки – М150–М300. В течение первых 2–3 недель твердения бетоны на этих вяжущих необходимо предохранять от высыхания. В противном случае поверхностный слой конструкций становится недостаточно прочным.

Для изготовления сульфатно-шлаковых вяжущих целесообразно применять основные доменные шлаки с повышенным (10–20 %) содержанием глинозема. Для кислых шлаков желательно, чтобы модуль основности был не менее 0,8 и модуль активности – не ниже 0,45. Арматура в бетонах на сульфатно-шлаковых вяжущих при повышенной влажности подвергается коррозии.

Известково-шлаковые цементы – это гидравлические вяжущие вещества, получаемые совместным помолом доменного гранулированного шлака и извести (рис. 6.4). Их применяют для изготовления строительных растворов и бетонов марок не

более М200. Для регулирования сроков схватывания и улучшения других свойств этих вяжущих при их изготовлении вводится до 5 % гипсового камня. Цементы более высокого качества можно получить, применяя основные шлаки с повышенным содержанием глинозема и негашеную известь, содержание которой должно составлять 10–30 %.

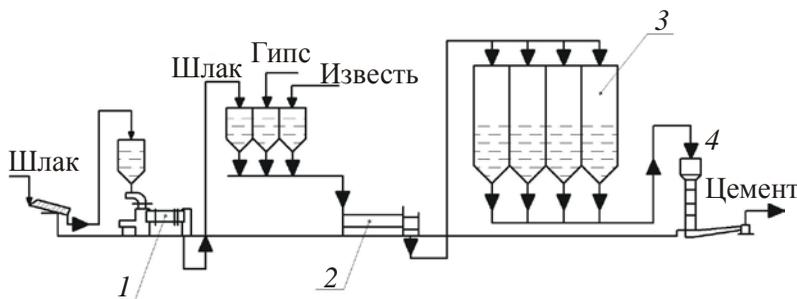


Рис. 6.4. Схема производства известково-шлакового цемента:
 1 – сушильный барабан; 2 – мельница; 3 – цементные силосы;
 4 – упаковочная машина [4]

Известково-шлаковые цементы по прочности уступают сульфатно-шлаковым. Их марки – М50, М100, М150, М200. Начало схватывания должно наступать не ранее чем через 25 мин, а конец – не позднее чем через 24 ч после начала затворения. При снижении температуры, особенно ниже 10 °С, нарастание прочности резко замедляется, и наоборот, повышение температуры при достаточной влажности среды способствует интенсивному твердению. Твердение на воздухе возможно лишь после достаточно продолжительного твердения (45–30 сут.) во влажных условиях.

Для известково-шлаковых цементов характерны низкая морозостойкость, высокая стойкость в агрессивных водах и малая экзотермия.

Шлаковые вяжущие для бетонов автоклавного твердения – это продукты тонкого измельчения мартеновских, ваграночных и некоторых других низкоактивных при нормальном

твердении шлаков с активизаторами твердения, которыми служат цемент или известь (20 %) и гипс (5 %). Их активность особенно проявляется при тепловлажностной обработке в автоклавах под давлением 0,8–1,5 МПа при температуре 170–200 °С. Прочность при сжатии автоклавированных образцов из пластинных растворов состава 1 : 3 достигает 20–30 МПа и более.

Получают их, в основном, так же как известково- и сульфатно-шлаковые цементы. До дробления и помола из шлаков отделяют с помощью магнитных сепараторов металлические включения. Размалывают вяжущие вещества до остатка на сите № 008 не более 10–15 %.

Способностью интенсивно твердеть при автоклавной обработке обладают не только тонкоизмельченные гранулированные, но и отвалы металлургические шлаки. Последние состоят в основном из кристаллических фаз, неспособных твердеть при 20–100 °С. При более высоких температурах они взаимодействуют с водяным паром и образуют гидратные соединения, что сопровождается твердением шлаков. Твердению отвалы шлаков в автоклавах способствует добавка к шлакам химических активизаторов, а также механическая активизация – тонкое измельчение на бегунах, в шаровых и вибрационных мельницах и т.д.

Обширные исследования по получению и применению автоклавных материалов на основе металлургических шлаков проведены в Московском инженерно-строительном институте под руководством А.В. Волженского. Было показано при использовании шлаков различных заводов, что если значения прочности образцов нормального твердения находятся в пределах от 0,8 до 5,8 МПа, то прочность автоклавированных образцов изменяется от 12,2 до 36,1 МПа.

Некоторые из этих результатов применительно к шлаку Челябинского металлургического завода приведены в табл. 6.3.

Таблица 6.3

**Прочность шлаковых вяжущих в зависимости
от условий твердения (по А.В. Волжскому) [4]**

Шлак	Состав вяжущего, % от массы			Предел прочности при сжатии, МПа	
	Шлак	Известь негашеная	Гипс дву- водный	после автоклав- ной обработки при 0,8 МПа (3 + 8 + 3 сут.)	после твердения над водой (28 сут.)
Отвальный	100	–	–	8,4	5,4
	90	10	–	18,7	3,5
	80	20	–	25,8	3,0
	85	10	5	21,9	4,8
Гранулирован- ный	100	–	–	28,3	3,0
	90	10	–	17,3	4,8
	80	20	–	15,3	3,3
	85	10	5	31,8	10,8

В условиях автоклавного твердения приобретают способность твердеть немолотые шлаки, саморассыпающиеся в результате перехода минерала 2CaOSiO_2 из одной формы в другую. Особенности шлаковых вяжущих автоклавного твердения являются пониженные усадка на воздухе и набухание во влажной среде, высокая стойкость по отношению к мягким и сульфатным водам.

Шлакощелочные вяжущие – это гидравлические вяжущие вещества, получаемые измельчением гранулированных шлаков совместно со щелочными компонентами или затворением молотых шлаков растворами соединений щелочных металлов (натрия или калия), дающих щелочную реакцию (рис. 6.5).

Шлакощелочные вяжущие предложены и исследованы под руководством В.Д. Глуховского в Киевском национальном университете строительства и архитектуры.

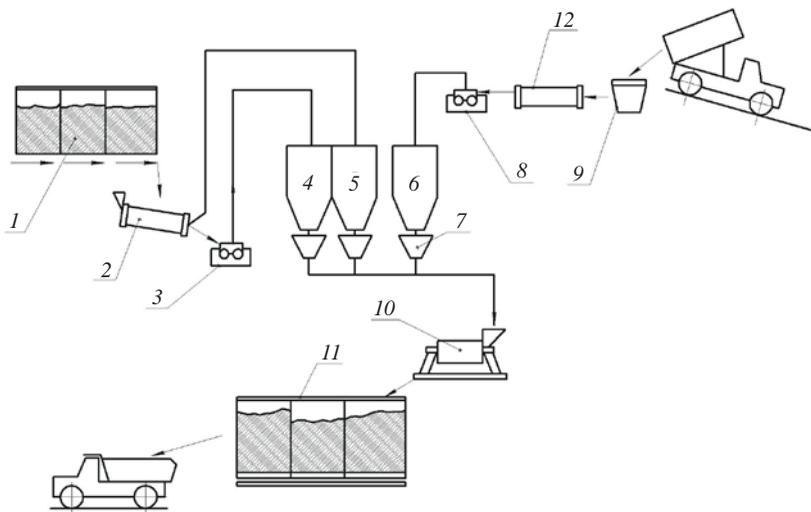


Рис. 6.5. Схема производства шлакощелочного вяжущего:
 1 – склад; 2, 12 – сушильные барабаны; 3 – вальцы; 4, 5 – расходные бункеры шлака и активной минеральной добавки; 6 – расходный бункер щелочного компонента; 7 – дозаторы; 8 – вальцы для измельчения щелочного компонента; 9 – склад щелочного компонента; 10 – мельница; 11 – склад вяжущего [4]

Для получения шлакощелочных вяжущих применяют гранулированные шлаки – доменные, электротермофосфорные, шлаки цветной металлургии. Необходимое условие активности шлаков – это наличие стекловидной фазы, способной взаимодействовать со щелочами. Тонкость помола должна соответствовать удельной поверхности не менее $3000 \text{ см}^2/\text{г}$.

В качестве щелочного компонента применяют каустическую и кальцинированную соду, поташ, растворимый силикат натрия и др. Обычно используют также попутные продукты промышленности: плав щелочей (содовое производство); содо-щелочной плав (производство капролактама); содопоташную смесь (производство глинозема); цементную пыль и т.п. Использование щелочесодержащих отходов позволяет получать значительные объемы шлакощелочных вяжущих. Оптимальное

содержание щелочных соединений в вяжущем в пересчете на Na_2O составляет 2–5 % от массы шлака.

Для шлаков с модулем основности (M_o) больше единицы могут применяться все щелочные соединения или их смеси, дающие в воде щелочную реакцию, для шлаков с $M_o < 1$ – только едкие щелочи и щелочные силикаты с модулем 0,5–2, несиликатные соли слабых кислот и их смеси могут быть использованы только в условиях тепловлажностной обработки.

Высокая активность соединений щелочных металлов по сравнению с соединениями кальция дает возможность получить быстротвердеющие, высокопрочные вяжущие. Наличие щелочей интенсифицирует разрушение и гидролитическое растворение шлакового стекла, образование щелочных гидроалюмосиликатов и создание среды, способствующей образованию и высокой устойчивости низкокальциевых гидросиликатов. Малая растворимость новообразований, стабильность структуры во времени являются решающими условиями долговечности шлакощелочного камня.

Начало схватывания этих вяжущих – не ранее 30 мин, а конец – не позже 12 ч от начала затворения.

По пределу прочности при сжатии через 28 сут. шлакощелочные вяжущие подразделяют на марки от М300 до М1200. Для ускорения набора прочности и уменьшения деформативности в вяжущее вводят добавку цементного клинкера. Предел прочности при сжатии быстротвердеющего шлакощелочного вяжущего в возрасте 3 сут. для марок М400 и М500 составляет не менее 50 % марочной прочности, а для марок М600–М1200 – не менее 30 МПа.

Шлакощелочные вяжущие восприимчивы к действию тепловлажностной обработки. При температуре пропаривания 80–90 °С цикл обработки может быть сокращен до 6–7 ч, активная часть режима составляет 3–4 ч. Можно значительно снизить и максимальную температуру пропаривания, а также использовать ступенчатые и пиковые режимы обработки.

Контракция шлакощелочных вяжущих в 4–5 раз меньше, чем у портландцемента, вследствие чего они имеют более низкую пористость, что обеспечивает их высокую водонепроницаемость, морозостойкость, относительно низкие показатели усадки и ползучести. Несмотря на интенсивный рост прочности в ранние сроки твердения, тепловыделение у них невысоко (в 1,5–2,5 раза меньше, чем у портландцемента).

Шлакощелочные вяжущие обладают высокой коррозионной стойкостью и биостойкостью. Щелочные компоненты выполняют роль противоморозных добавок, поэтому вяжущие интенсивно твердеют при отрицательных температурах.

Благодаря исследованиям В.Д. Глуховского, П.В. Кривенко, Е.К. Пушкаревой, Р.Ф. Руновой и других ученых разработан ряд специальных шлакощелочных вяжущих: высокопрочных, быстротвердеющих, безусадочных, коррозионностойких, жаростойких, тампонажных. Экономическая эффективность их высока. Удельные капиталовложения на производство этих вяжущих в 2–3 раза меньше, чем при производстве портландцемента, так как отсутствуют фондо-, капитало- и материалоемкие технологические операции: не нужны разработка месторождений, подготовка сырья, дробление, обжиг и др. Например, сравнивая затраты на производство шлакощелочных вяжущих марок М600–М1200 и портландцемента марки М600, увидим, что их себестоимость в 1,7–2,9 раза, удельный расход условного топлива – в 3–5 раз, электроэнергии – в 2 раза, приведенные затраты – в 2,0–2,5 раза меньше, чем при производстве портландцемента.

6.2. Заполнители из металлургических шлаков

Металлургические шлаки являются значительным резервом обеспечения строительной индустрии заполнителями для строительных конструкций и материалов. Шлаковые заполнители по величине насыпной плотности могут быть тяжелыми ($\rho_0 > 1000 \text{ кг/м}^3$) и легкими ($\rho_0 < 1000 \text{ кг/м}^3$), а по крупности зерен – мелкими ($< 5 \text{ мм}$) и крупными ($> 5 \text{ мм}$).

Шлаковый щебень. Шлаковый щебень получают дроблением отвальных металлургических шлаков или специальной обработкой огненно-жидких шлаковых расплавов (литой шлаковый щебень). Для производства щебня в основном применяют отвальные шлаки, сталеплавильные (приемлемые для переработки в щебень), а также медеплавильные, никелевые и другие шлаки цветной металлургии.

К эффективным видам тяжелых заполнителей бетона, не уступающим по физико-механическим свойствам продуктам дробления плотных природных каменных материалов, относится литой шлаковый щебень. При производстве этого материала огненно-жидкий шлак из шлаковозных ковшей сливается слоями толщиной 250–500 мм на специальные литейные площадки или в трапецевидные ямы-траншеи (рис. 6.6).

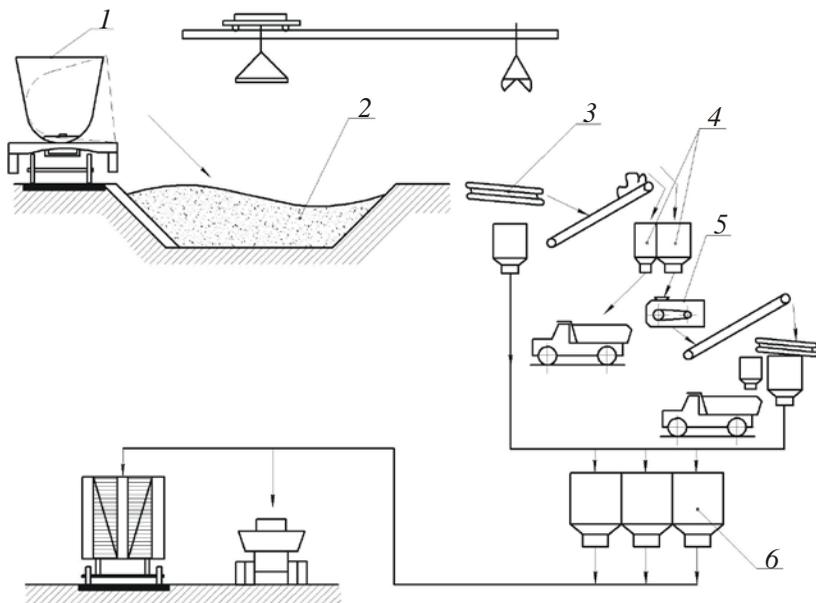


Рис. 6.6. Схема производства литого щебня траншейным способом:
 1 – шлаковывозной ковш; 2 – траншея для шлаковых расплавов;
 3 – грохот; 4 – бункеры; 5 – дробилка; 6 – бункеры для готовой
 продукции (шлакового щебня) [4]

При выдерживании в течение 2–3 ч на открытом воздухе температура расплава в слое снижается до 800 °С и шлак кристаллизуется. Затем его охлаждают водой, что приводит к развитию многочисленных трещин. Шлаковые массивы на линейных площадках или в траншеях разрабатываются экскаваторами с последующим дроблением и грохочением.

Физико-механические свойства литого шлакового щебня [2]:

- средняя плотность кусков, кг/м³ 2200–2800
- истинная плотность, кг/м³ 2900–3000
- предел прочности на сжатие, МПа 60–100
- водопоглощение, мас. % 1–5
- насыпная плотность щебня, кг/м³ 1200–1500

Литой шлаковый щебень характеризуется высокой морозо- и жаростойкостью, а также сопротивлением истиранию. Стоимость его почти в 2 раза меньше стоимости щебня из природного камня. Для изготовления бетонных и железобетонных изделий применяют фракционированный литой шлаковый щебень крупностью 5–70 мм. Несортированный материал используется в дорожном строительстве и в производстве минеральной ваты, а отсев может служить заполнителем жароупорных бетонов и частично заменять гранулированный шлак в производстве шлакопортландцемента. Для получения литого плотного шлакового щебня кристаллической структуры применяются «малогазистые» огненно-жидкие шлаки, в которых при охлаждении образуется минимальное число пор; средняя плотность кусков этих шлаков составляет не менее 2200 кг/м³.

Необходимым условием получения заполнителей из металлургических шлаков является их устойчивость к различным видам распада. Особенно опасен силикатный распад, характерный для высококальциевых, маломарганцевых и малоглиноземистых шлаков.

Полиморфное превращение ортосиликата кальция – основная причина, вызывающая эту форму распада, – может возникнуть при медленном остывании шлаков. Поэтому основным

способом стабилизации шлаков, склонных к силикатному распаду, является их быстрое охлаждение (термическая стабилизация); например, слив шлаковых расплавов тонким слоем с откоса шлаковой горы или грануляция.

Стойкость шлаков. Кроме термической разработаны также способы химической и кристаллохимической стабилизации, основанные на введении в расплав добавок, способствующих образованию устойчивых соединений.

При химическом способе в расплав вводятся обычно добавки (глина, песок), связывающие оксид кальция и способствующие кристаллизации устойчивых минералов (геленита, окерманита и др.). Сущность кристаллохимического способа заключается в стабилизации структуры введением некоторых добавок в шлаковый расплав. К эффективным стабилизаторам, при введении которых образуется устойчивая решетка ортосиликата кальция, относятся щелочи, оксиды фосфора, бора и др. Опасен также железистый распад, вызываемый увеличением объема (почти на 38 %) при воздействии воды на сульфид железа и образованием гидроксида железа.

Распад шлаков начинается в процессе их охлаждения и завершается в отвалах в течение 2–3 месяцев. Шлаки, пролежавшие в отвалах длительное время и не имеющие признаков распада, считаются устойчивыми.

Для ускоренной оценки стойкости шлаков к силикатному распаду пробу подвергают пропариванию над кипящей водой или в автоклаве при давлении 0,2 МПа. Шлаковый щебень считается стойким к силикатному распаду, если потеря массы для испытываемой фракции не превышает 5 %. Склонность к силикатному распаду можно определить, облучая шлаки ультрафиолетовыми лучами (люминесцентный метод). Шлаки, склонные к силикатному распаду, отличаются желтым или золотистым свечением, а устойчивые – фиолетовым оттенком при их разливке.

Стойкость к железистому распаду устанавливается выдерживанием шлакового щебня в дистиллированной воде в течение

30 сут. Потеря массы при этом так же, как и при испытании на силикатный распад, не должна превышать 5 %.

Для предотвращения известкового и магнезиального распада в шлаках, перерабатываемых на заполнители, не допускаются свободные оксиды кальция и магния.

Предварительную оценку устойчивости структуры доменного шлака производят, зная его химический состав. Устойчивую структуру имеют шлаки, в которых содержание оксида кальция (%) равно величине, вычисленной по формуле [2]

$$\text{CaO} = 0,9 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,2\text{MgO},$$

или меньше нее. В зависимости от крупности зерен шлаковый щебень делится на фракции: 5–10, 10–20, 20–40, 40–70, 70–120 мм. Зерновой состав шлакового щебня, как и других видов заполнителя, подбирается для обеспечения минимальной пустотности. Минимальная насыпная плотность щебня каждой из фракций составляет 1000 кг/м³. Содержание зерен пластинчатой (лещадной) и игловатой формы должно быть для щебня: кубовидного – не более 15 %; улучшенного – 25 %; обычного – 35 %. Длина таких зерен в три и более раза превышает их толщину или ширину.

Прочность шлакового щебня характеризуется его маркой. Для щебня из доменного шлака, применяемого в качестве заполнителя тяжелого бетона, установлено пять марок по прочности [2]:

Марка щебня по прочности	1200	100	800	600	300
Потеря в массе после испытаний, %	до 15	15–25	25–35	35–45	45–55

Щебень марки 1200 может быть использован при изготовлении бетона марки М400 и выше, марки 1000 – для бетона М300, марки 800 – для бетона М200, марки 600 – для марок бетона ниже М200. Щебень низких марок применяется также при изготовлении бетонов более высокой прочности, но после соответствующей проверки и технико-экономического обоснования.

В зависимости от числа циклов, которые выдерживает щебень при испытании, устанавливают его марки по морозостойкости (табл. 6.4).

Таблица 6.4

Марки шлакового щебня по морозостойкости [4]

Испытание	Марки щебня по морозостойкости						
	F15	F25	F50	F100	F150	F200	F300
Непосредственное замораживание: число циклов	15	25	50	100	150	200	300
потеря массы после испытания, %, не более	10	10	5	5	5	5	5

Содержание в шлаковом щебне отмучиваемых пылевидных и глинистых частиц должно быть не более 3 % для слабоактивного и неактивного шлаков. Для активных и высокоактивных шлаков содержание отмучиваемых примесей не нормируется. Недопустимо содержание в щебне примесей топливных шлаков, золы, колошниковой пыли.

Содержание глины в комках в щебне из шлаков всех видов не должно быть более 0,25 мас. %.

В металлургических шлаках содержится сера, вызывающая коррозию арматурной стали. В щебне из доменного шлака ее содержание не должно превышать 2,5 мас. %. Наличие серы необходимо учитывать в производстве преднапряженных железобетонных конструкций, где возможность использования шлакового щебня должна быть обоснована специальными исследованиями.

Наряду с плотными отвальными шлаками для производства щебня используют пористые шлаки, образуемые из расплавов с большим газонасыщением, вспучиванием пузырьками выделяющихся газов. Прочность пористых отвальных шлаков – 2,5–40 МПа; средняя плотность в куске составляет 400–1600 кг/м³, что позволяет обеспечить насыпную плотность щебня 800 кг/м³ и менее и применять их для производства легких бетонов.

Физико-механические свойства шлакового щебня изменяются в более широком интервале, чем щебня из горных пород (табл. 6.5), что обусловлено колебаниями качества сырьевых материалов и технологических параметров.

Таблица 6.5

**Физико-механические свойства шлакового щебня
на различных шлаках [4]**

Вид шлака или породы	Истинная плотность, кг/м ³	Средняя плотность, кг/м ³	Водопоглощение, по мас. %	Предел прочности при сжатии, МПа	Показатель дробимости, %
Гранит	2650	2650	0,2	120	11
Шлаки:					
доменный плотный	2950	2820	1,5	104	19
пористый	2940	2300	7,3	62	44
мартековский	3200	3030	2,3	110	17
конвертерный	3100	2800	4,0	76	39
медеплавильный	3500	3430	0,4	140	6
фосфорный	2950	2850	0,9	135	12

Шлаковый щебень применяется не только как заполнитель цементных бетонов, но также в дорожном строительстве для укрепления оснований и устройства асфальтобетонных покрытий. В зависимости от структурных особенностей, сопротивления истиранию и дробимости шлаковый щебень делится на марки [4]:

Марка щебня по истираемости	И1	И2	И3	И4
Потеря массы при испытаниях, %	<25	25–35	35–45	45–60

Марка щебня из металлургического шлака как заполнителя асфальтовых бетонов зависит от вида смесей. Она должна быть, например, для смесей марки I:

– для горячих и теплых асфальтобетонов типов А, Б и В – соответственно 1200, 1000 и 800;

– для холодных асфальтобетонов типов Бх и Вх – соответственно 800 и 600;

– для пористых асфальтобетонов – 800.

Минеральный порошок. Из сталеплавильных шлаков получают высококачественный минеральный порошок, являющийся важным структурообразующим компонентом (наполнителем) асфальтобетона. На долю минерального порошка приходится 90–95 % суммарной поверхности минеральных зерен, входящих в состав асфальтобетона. Основное его назначение – это перевод битума в пленочное состояние, а также заполнение пор между крупными частицами, в результате чего повышаются плотность и прочность асфальтобетона. Минеральному порошку из сталеплавильных шлаков свойственна более развитая поверхность, чем у порошка из карбонатных материалов и, как следствие, более высокое набухание его в смеси с битумом.

Требования к минеральному порошку из измельченных основных металлургических шлаков для асфальтовых бетонов [4]:

Показатель	Норма
Зерновой состав, мас. %:	100
мельче 1,25 мм	
не менее 0,315 мм	90
не менее 0,071 мм	70
Показатель битумоемкости, г, не более	100
Содержание водорастворимых соединений, мас. %, не более	Не нормируется
Пористость, об. %, не более	40
Влажность, мас. %, не более	1
Набухание образцов из смеси минерального порошка с битумом, об. %, не более	Не нормируется
Содержание оксидов щелочных металлов (Na ₂ O+K ₂ O), мас. %, не более	Не нормируется
Коэффициент водостойкости образцов из смеси порошка с битумом, не более	0,7
Содержание свободного оксида кальция СаО, мас. %	0

Минеральный порошок повышает прочность асфальтобетона, но вместе с тем увеличивает его хрупкость. Поэтому содержание минерального порошка в смеси должно быть предельно минимальным, достаточным лишь для придания асфальтобетону нормативной плотности и прочности. Повышение массовой доли минерального порошка в смеси сверх необходимого минимума понижает трещиностойкость покрытий и резко снижает их сдвигоустойчивость.

Тонкоизмельченные шлаки, обладающие гидравлической активностью, т.е. способностью химически связывать $\text{Ca}(\text{OH})_2$ уже при нормальной температуре, являются эффективными наполнителями (микронаполнителями) в цементных бетонах.

Цементный камень. Цементный камень, по определению В.Н. Юнга, можно считать «микробетоном». Значительная часть цементных зерен гидратируется не полностью и выполняет роль своеобразных наполнителей цементного камня. Глубина гидратации отдельных клинкерных минералов неодинакова и, как следует из данных Ю.М. Бутта (табл. 6.6), даже за 6 мес. не превышает для наиболее активного минерала C_3S 15 мкм, а для наименее активного C_2S – 2,7 мкм.

Таблица 6.6

Глубина гидратации клинкерных материалов, мкм [4]

Минерал	Гидратация, в течение				
	3 сут.	7 сут.	28 сут.	3 мес.	6 мес.
C_3S	3,5	4,7	7,9	14,5	15,0
C_2S	0,6	0,9	1,0	2,6	2,7
C_3A	10,7	10,4	11,2	13,8	14,5
C_4AF	7,7	8,0	8,4	12,2	13,2

Многочисленными исследованиями показано, что кроме «естественных» наполнителей, которыми служат ядра большей части клинкерных частиц, в цементы и бетонные смеси могут быть с успехом введены «искусственные» наполнители – тон-

комолотые, практически не растворимые в воде неорганические вещества, состоящие из частиц размером менее 150 мкм.

Обладая высокой удельной поверхностью, наполнители наряду с прямым химическим воздействием влияют на физико-химические процессы у поверхности раздела фаз. В соответствии с учением Гиббса–Фольмера энергия образования зародышей кристаллов значительно уменьшается при наличии центров кристаллизации, которыми могут служить частицы наполнителя.

Уменьшая радиус зерен наполнителя и поверхностное натяжение на границе кристалл – жидкая фаза, можно значительно повысить вероятность зарождения новой фазы. При оптимальной концентрации и дисперсности наполнителя образуется мелкозернистая структура связующего, что благоприятно отражается на технических свойствах искусственного камня. При введении наполнителя в систему цемент–вода скорость твердения и прочность возрастают до тех пор, пока все зерна наполнителя остаются окруженными продуктами гидратации. Для кремнеземистых частиц степень наполнения можно определить по количеству СаО, которое может связать 1 г наполнителя. Степень наполнения, рассчитанная таким образом, колеблется от 5 до 10 мас. % цемента.

При избытке наполнителя с высокой дисперсностью зерен возникают участки самонапряжения, что по мере роста кристаллов может привести к образованию трещин и другим нарушениям однородности микроструктуры.

Наполнитель должен обеспечить максимальную адгезионную прочность между связующими и заполнителем и когезионную прочность связующего, минимальную пустотность за счет вытеснения цементного теста в контактную зону и общую пустотность бетона в целом. При этом степень наполнения должна быть такой, чтобы на начальной стадии формирования структуры были обеспечены заданные реологические параметры смеси.

Шлаковая пемза. Шлаковая пемза – один из наиболее эффективных видов искусственных пористых заполнителей.

Ее получают поризацией шлаковых расплавов в результате их быстрого охлаждения водой, воздухом, паром, а также воздействием минеральных газообразователей. Возможны следующие механизмы поризации расплава:

- вспучивание подъемом газовых пузырьков в расплавленной массе;
- вспучивание путем смешивания расплава с поризующими газами.

Особенности структуры шлаковой пемзы зависят от свойств и состава поризуемого расплава, а также от природы газов и их количества. Исходные расплавы могут иметь разнобразный химический состав, однако должны быть устойчивы ко всем видам распада. Температура расплава, поступающего на поризацию, не менее 1250 °С, вязкость при этом не должна превышать 5 Па.

Поризация расплава происходит при перенасыщении его газами, которое наступает вследствие понижения их растворимости и кристаллизации расплава. Освоено производство шлаковой пемзы следующими способами: траншейно-брызгальным, бассейновым, вододутьевым и гидроэкранным.

Наиболее простым и высокопроизводительным является *траншейно-брызгальный способ* (рис. 6.7). На траншейно-брызгальной установке, построенной на комбинате, шлаковый расплав по мере слива в траншею орошается водяными струями, подаваемыми через брызгала или эвольвентные сопла. За один цикл сливается 8–12 ковшей. Вспучивание и кристаллизация шлака в траншее при толщине слоя 100–300 мм продолжаются 1,5–2,0 ч. После застывания слой поливают водой и на увлажненную поверхность сливают новую порцию шлака. Образуется шлаковый «пирог» высотой 3,0–3,5 м. Пемзу разрабатывают экскаватором. В процессе дробления и сортировки магнитными шайбами производится двукратная магнитная сепарация.

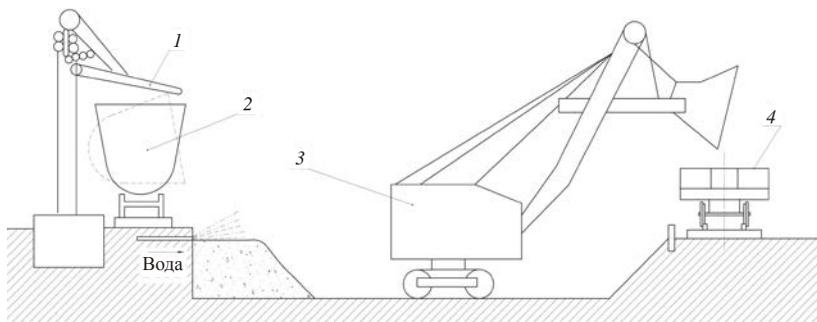


Рис. 6.7. Схема производства пемзы траншейно-брызгальным способом: 1 – коркопробиватель; 2 – шлаковый ковш; 3 – экскаватор; 4 – вагон [3]

Время транспортировки ковшей со шлаковым расплавом от доменных печей до отделения шлакопереработки составляет 40–120 мин. В отделении шлакопереработки находятся 8 траншей длиной 100–350 м, шириной 15–20 м и глубиной 3,5–4,0 м. Траншеи оборудованы группами эвольвентных сопел или перфорированными трубками с отверстиями 4–5 мм. Вода подводится к поливочным устройствам по уложенным вдоль траншей водоводам диаметром 150–200 мм и по перпендикулярно расположенным к ним трубам диаметром 50–100 мм. Кантование ковшей осуществляет оператор с пульта управления. Первичное дробление производится дробилками СМ-16Д, вторичное – СНД-14, рассев – на грохотах ГИЛ-52.

Достоинствами траншейно-брызгального способа являются его простота, экономичность и высокая прочность получаемой пемзы. К недостаткам следует отнести малую степень лоризации шлака, в результате чего пемза имеет повышенную по сравнению с другими способами производства объемную насыпную массу.

Вододутьевой (струйный) способ заключается в дроблении шлака и перемешивании его с водой в аппаратах специальной конструкции с помощью сжатого воздуха или пара.

Получение шлаковой пемзы в струйных аппаратах основано на использовании кинетической энергии для эжекции, перемешивании и дроблении компонентов. В струйном аппарате

(рис. 6.8) струя энергоносителя 2 (сжатый воздух или пар) эжектирует воду 3, а образующаяся эмульсия с высокой кинетической энергией воздействует на струю стекающего с приемной камеры 1 шлака, разбивая его, вспучивая и охлаждая. Вспученный шлак 4 с высокой кинетической энергией вылетает из аппарата в виде снопа раскаленных гранул, ударяется о водоохлаждаемый экран 5, конгломерируется и падает с него в виде плоских кусков на пластинчатый транспортер 6. Во время движения на транспортере полученный продукт слипается и окончательно охлаждается, образуя застывшую массу. Эта масса поступает на дробление и сортировку, а полученный песок и шлакопемзовый щебень транспортируются в соответствующие штабеля. Струйные аппараты обладают следующими преимуществами: относительная долговечность из-за отсутствия движущихся частей, контактирующих с расплавленным шлаком; простота конструкции, обуславливающая дешевизну изготовления и обслуживания.

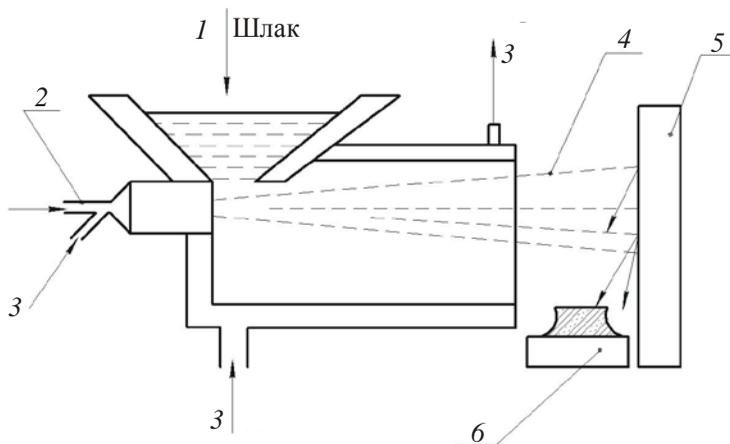


Рис. 6.8. Схема струйного аппарата для получения шлаковой пемзы [3]

При использовании *бассейнового способа* шлаковый расплав выливается в стационарный или опрокидной металлический бассейн, в который через перфорированное днище под давлением 0,4–0,6 МПа подается вода. Под воздействием образуемого пара и выделяемых газов происходит вспучивание расплава. Образует

мые глыбы пористого материала дробятся и рассеиваются на фракции. Стационарные и опрокидные установки различны по способу выгрузки: в первых она выполняется с помощью экскаваторов или скреперов, а во вторых – опрокидыванием бассейна.

Грануляция шлака в бассейнах (рис. 6.9) – самый старый и простой способ. При бассейновом способе расплав из ковша сливают в бассейн с водой. Шлаковый расплав выгружается грейферным краном на площадку для вылеживания и обезвоживания или подается непосредственно в вагоны. Однако гранулированный шлак, полученный мокрым способом, при сливе из ковша в заполненный водой бассейн содержит 25–30 % влаги, которая не только является балластом, но и при хранении и транспортировке в зимнее время затрудняет погрузку и выгрузку и увеличивает их стоимость, является причиной смерзания масс. Расход воды при такой грануляции составляет около $3 \text{ м}^3/\text{т}$, и для сушки продукта перед помолом требуется дополнительная затрата тепла (топлива).

Наиболее эффективным в настоящее время является гидроэкранный способ (рис. 6.10), основанный на резком охлаждении шлакового расплава в системе последовательно установленных гидрожелобов, состоящих из желобов и гидромониторных насадок 3, 5 через которые подается вода. Между гидрожелобами установлен экран.

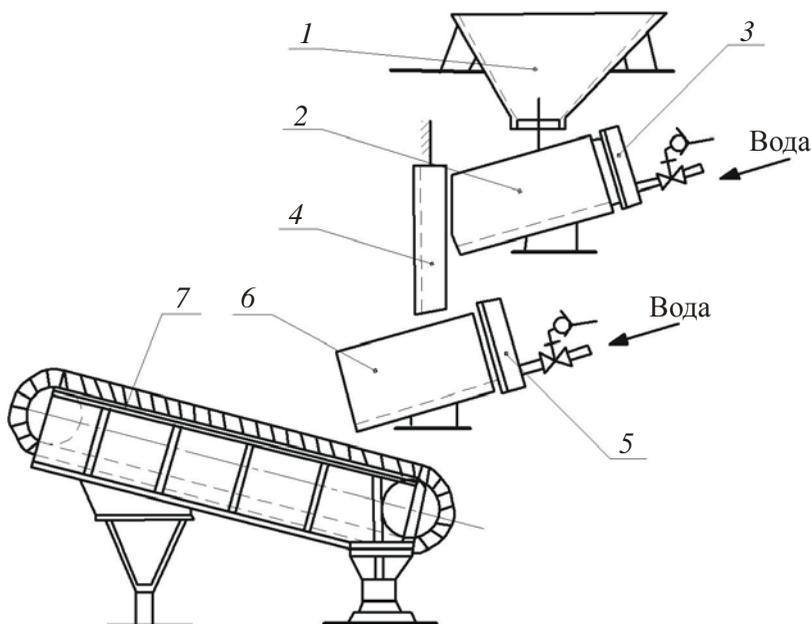


Рис. 6.10. Схема гидроэкранный устройства: 1 – воронка; 2 – первый желоб; 3 – первая гидромониторная насадка; 4 – экран; 5 – вторая гидромониторная насадка; 6 – второй желоб; 7 – перегружатель [4]

Вспучивающийся шлаковый расплав с желоба 2 струями воды выбрасывается на экран 4, отразившись от которого, попадает на желоб 6, откуда водой выносится на конвейерный перегружатель 7 для последующего охлаждения и дробления.

Шлаковую пемзу выпускают в виде щебня трех фракций: 5–10, 10–20 и 20–40 мм – и песка (рядового – с зернами крупностью менее 5 мм, мелкого – менее 1,25 и крупного – 1,25–5,00 мм).

Для каждой фракции щебня, а также мелкого и крупного песка нормируется зерновой состав.

В зависимости от насыпной плотности (кг/м^3) шлаковую пемзу делят на марки: для щебня – 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 850, 900; для песка – 600, 700, 800, 900, 1000. Между прочностью щебня и его маркой по насыпной плотности существует определенная зависимость [2]:

Марка щебня по насыпной плотности	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900
Прочность при сдавливании в цилиндре, МПа, не менее	0,30	0,35	0,40	0,45	0,55	0,65	0,70	0,90	1,10	1,30	1,50

Марку щебня из шлаковой пемзы по морозостойкости определяют по числу циклов попеременного замораживания и оттаивания, при котором потеря массы исследуемой пробы не должна превышать 8 %. Морозостойкость щебня из шлаковой пемзы должна составлять не менее 15 циклов. Размер пор шлаковой пемзы зависит от способа получения и равен 0,04–4,50 мм, пористость составляет 52–78 %, водопоглощение – 10–55 %.

Перспективной является гравиеподобная шлаковая пемза, имеющая плотную остеклованную оболочку зерен. Ее применение позволяет уменьшить расход цемента и снизить среднюю плотность легких бетонов. При получении гравиеподобной шлаковой пемзы частицы расплава с воздушного гранулятора направляют на экран, где они объединяются в более крупные куски. Во вращающемся барабане с продольными лопастями происходит дополнительное вспучивание и окатывание зерен с приданием им гравиеподобной формы. Показатели качества такой шлаковой пемзы в 2–3 раза выше показателей пористого шлакового щебня.

Шлаковая пемза применяется как заполнитель легких бетонов с широким диапазоном по средней плотности и прочностным показателям. Ее используют как пористый заполнитель для конструкционно-теплоизоляционных легких бетонов с плотностью

1300–1600 кг/м³ и прочностью 5,0–7,5 МПа и конструкционных бетонов с плотностью 1500–1800 кг/м³ и прочностью 10–20 МПа. При использовании шлаковой пемзы для армированных и в особенности преднапряженных конструкций должна быть проверена стойкость арматуры, коррозия которой возможна за счет содержащейся в шлаке серы.

Затраты на изготовление 1 м³ этого материала в 5 раз меньше, производительность труда в 4–5 раз выше, чем при производстве других пористых заполнителей. На выпуск шлаковой пемзы практически не расходуется технологическое топливо. Расход электроэнергии на производство 1 м³ щебня и песка из шлаковой пемзы составляет 6,2 кВт·ч, а на производство 1 м³ керамзитового гравия и аглопорита – соответственно 24 и 47,4 кВт·ч.

В НИИСМ им. С.А. Дадашева разработана технология получения искусственных пористых заполнителей – азеритов – из стекловатных шлаков металлургического и химического производств и других неорганических отходов промышленности. Она позволяет получать заполнители с насыпной плотностью 430–765 кг/м³ и пределом прочности при сжатии в цилиндре 3,7–13,8 МПа. При этом снижается температура вспучивания сырьевых гранул с 1150–1180 до 850–1000 °С. На базе изготавливаемых легких заполнителей можно получить высокопрочные легкие бетоны марок М100–М500 (классов В7,5–В40) для несущих конструкций зданий и сооружений.

6.3. Шлаковая вата

Шлаковая вата – это разновидность минеральной ваты, занимающая ведущее место среди теплоизоляционных материалов как по объему выпуска, так и по строительно-техническим свойствам.

Примерно 80 % минеральной ваты производится из доменных шлаков. Производительность печей для получения минерального расплава из металлургических шлаков на 24 % выше, чем из природного сырья, а себестоимость значительно ниже.

Для получения минеральной ваты наряду с доменными шлаками применяются также ваграночные, мартеновские шлаки и шлаки цветной металлургии.

Химический состав шихты подбирается в соответствии с условиями достижения оптимальной величины вязкости расплава. Рекомендуется такой состав шихты, при котором вязкость расплава не превышала бы 0,5 Па·с при 1500 °С и 1,5 Па·с при 1400 °С. При такой вязкости обеспечиваются достаточная текучесть и необходимые условия получения кондиционного минерального волокна. Вместе с тем при чрезмерно низкой вязкости затрудняется вытягивание длинных волокон.

Условия раздува расплава, диаметр и длина волокон зависят также от скорости нарастания вязкости при снижении температуры и от отношения вязкости к силам свободной энергии поверхности расплава, т.е. от поверхностного натяжения.

Основным критерием качества шлаков как сырья для производства минеральной ваты является значение модуля кислотности M_k – величины, обратной модулю основности. Минеральная вата марки 100 по средней плотности имеет $M_k > 1,4$, а марки 75 – $M_k > 1,5$.

Требуемое соотношение кислотных и основных оксидов в шихте обеспечивается применением кислых шлаков. Кислые шлаки более устойчивы к распаду, недопустимому в минеральной вате. Повышение содержания кремнезема расширяет температурный интервал вязкости, т.е. разность температур, в пределах которых возможно волокнообразование.

Модуль кислотности шлаков корректируется введением в шихту кислых или основных добавок. В качестве кислых добавок обычно применяют бой глиняного или силикатного кирпича, золу теплоэлектростанций, различные кремнеземистые горные породы, а основными являются доломиты и известняки.

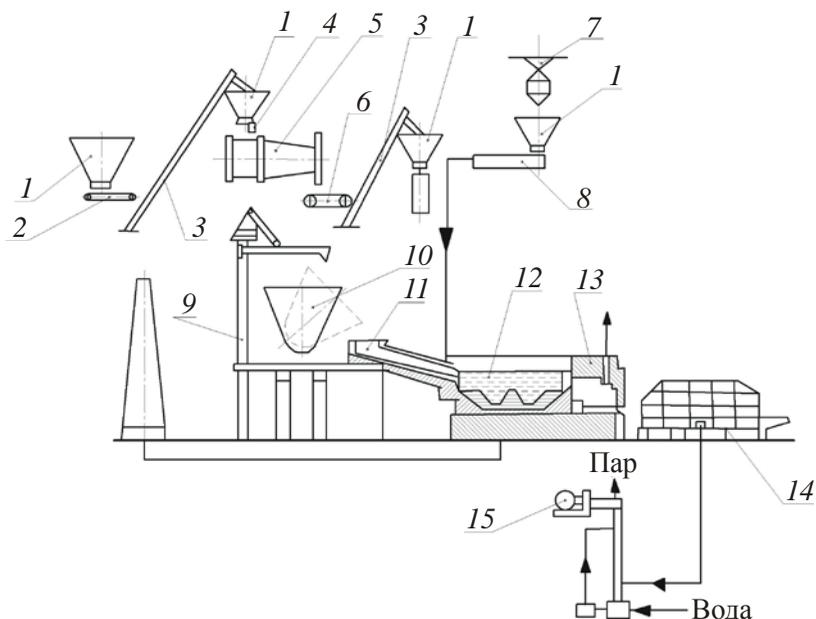


Рис. 6.11. Схема производства минеральной ваты из огненно-жидких шлаков: 1 – бункер для песка; 2 – питатель; 3 – наклонный шнек; 4 – тарельчатый питатель; 5 – сушильный барабан; 6 – конвейер; 7 – тельфер; 8 – шнек-питатель; 9 – копер для пробивки шлаковой корки; 10 – шлаковый ковш; 11 – желоб для слива шлака в печь-шлакоприемник; 12 – печь-шлакоприемник; 13 – печь-питатель; 14 – камера волокноосаждения; 15 – дымосос с системой очистки воздуха от пыли [4]

Для шлаков, содержащих повышенное количество оксидов железа и марганца, дополнительной качественной характеристикой является коэффициент насыщения, представляющий собой отношение суммы процентного содержания $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ к суммарному процентному содержанию прочих оксидов. Этот коэффициент при плавке шихты в вагранках составляет 1,5–2,0.

Технологический процесс производства шлаковой ваты (рис. 6.11), как и других разновидностей минеральной ваты, со-

стоит из двух основных стадий: получения расплава и переработки его в волокно.

Из шлаковой ваты с помощью органических и неорганических вяжущих или без них изготавливают разнообразные теплоизоляционные изделия и материалы.

Для получения шлаковых расплавов применяют печи шахтного типа (вагранки) и ванны печи. При использовании вагранок в верхнюю их часть периодически загружается газопроницаемая шихта (рис. 6.12). Оптимальная величина кусков шлака и кокса составляет 50–70 мм. Шихта, опускаясь вниз, расплавляется. Продукты горения топлива поднимаются вверх и передают тепло расплавляемому материалу.

Наиболее выгодным шлаковым сырьем является литой шлаковый щебень. Использование его вместо несортированных шлаков повышает производительность вагранок на 30 %.

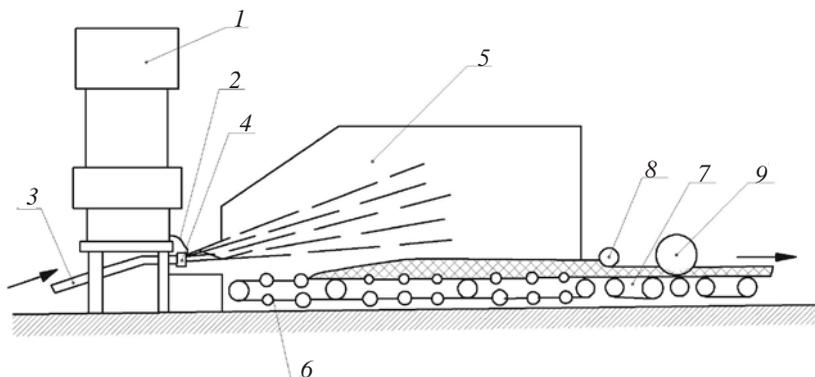


Рис. 6.12. Схема ваграночного производства минераловатных изделий:
1 – вагранка; 2 – струя расплава; 3 – паропровод; 4 – сопло;
5 – камера волокноосаждения; 6 – сетчатый транспортер;
7 – транспортер; 8 – уплотняющий валок; 9 – диск для продольной
резки минераловатного полотна [3]

В последние годы для плавления шлаков применяют ванны печи, тепловой КПД которых составляет 35–45 %, в то время как у вагранок он 16–25 %.

Наиболее эффективным способом производства ваты является ее получение непосредственно из первичных шлаковых расплавов доменных печей. Расплавленный шлак подогревается в ваннах печах до требуемой температуры; здесь же корректируется его состав (рис. 6.13).

Производство минеральной ваты из огненно-жидких шлаков на 30–50 % экономичнее, чем из холодных при плавке в вагранках. Затраты условного топлива на получение 1 т продукции из жидких шлаков в 4–7 раз ниже, чем при плавлении шихты из горных пород.

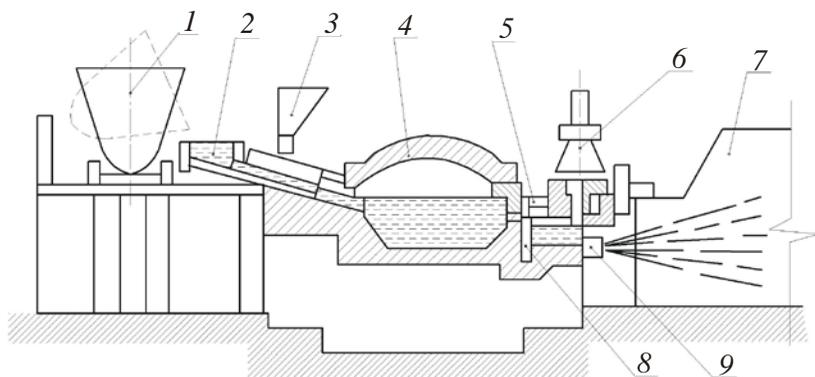


Рис. 6.13. Схема получения минеральной ваты с использованием огненно-жидкого шлака: 1 – шлаковозный ковш; 2 – шлакоприемная ванна; 3 – бункер для подачи подкисляющих добавок; 4 – ванная печь-миксер; 5 – печь-питатель; 6 – вытяжной зонт; 7 – камера осаждения; 8 – скиммерная доска; 9 – узел раздува [3]

Шлаковый расплав превращают в минеральное волокно, воздействуя на него потоком пара, воздуха или газа (дутьевой способ) или центробежной силой (центробежный способ). Дутьевой способ получения шлаковой ваты заменяется на центробежный и комбинированный способы, позволяющие получить длиноволокнистую вату с плотностью до 100 кг/м^3 и минимальным содержанием неволокнистых включений.

Наиболее известный дутьевой способ подразделяется на горизонтально-дутьевой и вертикально-дутьевой. В первом случае энергоноситель направляют на струю расплава диаметром 7–10 мм под углом 15–20° к горизонтали, во втором – на струю диаметром до 3 мм сверху вниз под углом 10–11° к вертикали.

При центробежных способах получение волокон из расплава осуществляется механическими средствами – одно-, двух- и многоступенчатыми центрифугами (рис. 6.14).

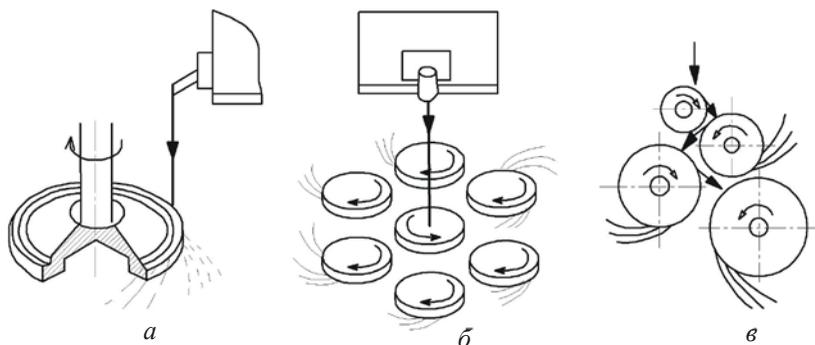


Рис. 6.14. Схемы центробежных устройств для получения шлаковаты: *a* – однодисковая центрифуга; *б* – многовалковая центрифуга с центральной распределительной чашей; *в* – вертикальная многовалковая центрифуга [3]

И, наконец, комбинированные способы включают переработку расплава совмещенными приемами – обычно центробежным и дутьевым (рис. 6.15, 6.16).

Наряду с приведенными способами существует много их разновидностей, не имеющих принципиальных отличий от описанных. Наиболее простой и прежде широко распространенный дутьевой способ уступает место центробежным и комбинированным способам, позволяющим получить качественную минеральную вату.

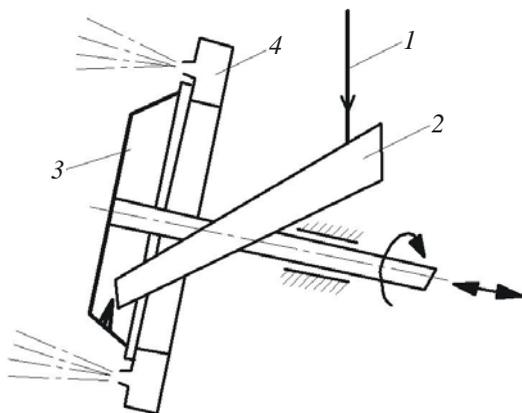


Рис. 6.15. Схема центробежно-дутьевого способа получения минеральной ваты:
1 – струя расплава; *2* – лоток;
3 – вращающаяся чаша; *4* – кольцевое сопло [3]

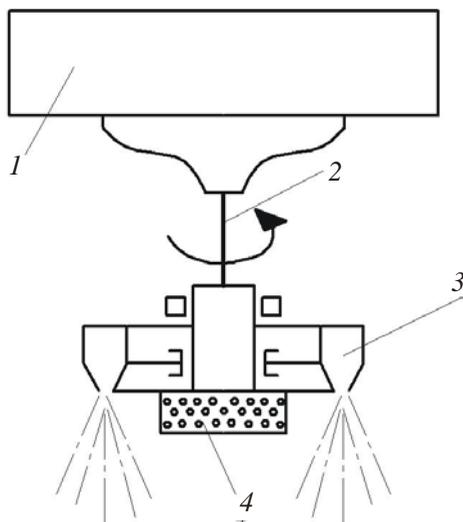


Рис. 6.16. Схема фильерно-центробежно-дутьевого способа получения особо тонкого минерального волокна:
1 – плавильный агрегат; *2* – струя расплава;
3 – кольцевая горелка-сопло; *4* – фильерный барабан [3]

Из центробежных способов наиболее простым является одноструйный (см. рис. 6.14, *а*). Струя расплава, попадая в канавку на краю горизонтально вращающегося диска, смачивает его, вовлекается во вращение и под действием центробежных сил сбрасывается с кромки диска, расщепляясь при этом на струйки, затвердевающие в виде волокон. Данный способ, обеспечивающий высокое качество продукции, не нашел широкого применения из-за малой производительности (до 350 кг/ч). Однако этот недостаток может быть устранен путем ускорения вращения центрифуги. Как показали исследования, производительность диска пропорциональна квадрату его линейной скорости.

Многовалковые центрифуги с центральной распределительной чашей (см. рис. 6.14, *б*) применяются в США и Франции и позволяют получать 2 т и более минеральной ваты в 1 ч с выходом до 90 % волокна из расплава. В России нашли применение вертикальные многовалковые центрифуги (см. рис. 6.14, *в*). Первый валок, вращающийся со сравнительно небольшой скоростью, отбрасывает весь расплав в виде струек и брызг на боковую поверхность второго валка, который перерабатывает часть расплава в волокно, а часть передает на третий и четвертый валки, завершающие технологический процесс.

Наибольшее распространение получил центробежно-дутьевой способ фирмы «Стиллит-Франсез» (см. рис. 6.15): расплав, поданный на вращающуюся водоохлаждаемую чашу центрифуги, сбрасывается с ее кромки в виде пленок, струй и капель, которые, подвергаясь воздействию энергоносителя, расщепляются на элементарные струйки, затвердевающие в виде волокон. Такие центрифуги просты в эксплуатации и позволяют перерабатывать до 2,0–2,5 т расплава в 1 ч с выходом волокна до 80 %. Расход пара или воздуха при этом должен быть в пределах 1,2–1,4 т на 1 т ваты.

Весьма перспективным является фильерно-центробежный способ с газовым отдувом (см. рис. 6.16), разработанный фирмой «Сен-Гобен» (Франция). Расплав из вращающегося

подогреваемого фильерного барабана выбрасывается в виде тонких струек, которые раздуваются в волокно горячими газами из кольцевой горелки-сопла. Этот способ позволяет получить вату с волокнами диаметром 1–2 мкм, не содержащую корольков, но вследствие невысокой стойкости фильерного барабана и сравнительно небольшой его производительности способ широко не применяется.

В зависимости от назначения изготавливают вату трех типов: для производства плит повышенной жесткости из гидромассы, плит горячего прессования, полусухого прессования марки 200 и других изделий на синтетическом связующем – типа А; для плит марок 50, 75, 125, 175, цилиндров, полуцилиндров на синтетическом связующем, матов, шнуров и волокна – типа Б; для плит на битумном вяжущем – типа В. Содержание органических веществ в вате должно быть не более 2 %. Технические показатели ваты указаны в табл. 6.7.

Таблица 6.7

Качественные показатели шлаковой ваты [4]

Показатель	Типы ваты		
	А	Б	В
Водостойкость, pH, не более	5	7	7
Модуль кислотности, не менее	1,4	1,2	1,2
Средний диаметр волокна, мкм, не более	7	8	12
Плотность, кг/м ³ , не более	80	100	100
Теплопроводность, Вт/(м·°С), не более, при температуре, °С:			
25±5	0,045	0,045	0,050
125±5	0,064	0,065	–
300±5	0,105	0,112	–
Содержание неволокнистых включений размером свыше 25 мм, %, не более	12	20	25
Влажность, %, не более	1	1	2

Допустима изоляция поверхностей с температурой не более 700 °С. На основе минеральной ваты изготавливают изделия различной формы с использованием в качестве связующих синтетических полимеров, битумов, эмульсий и паст. Основными видами изделий являются мягкие, полужесткие и жесткие плиты, цилиндры, полуцилиндры (табл. 6.8).

Таблица 6.8

Физико-механические свойства изделий из минеральной ваты [4]

Виды изделий	Средняя плотность, кг/м ³	Теплопроводность при 25±5 °С, Вт/(м·°С),	Предел прочности при растяжении, МПа, не менее	Сжимаемость под нагрузкой 0,002 МПа, %, не более	Предельная температура применения, °С
Маты прошивные	85–135	0,044	–	30–40	–180...+600
Маты вертикально-слоевые	50–125	0,047–0,057	–	2–5	–120...+300
Плиты на битумном связующем	75–250	0,046–0,064	0,075–0,008	4,5–5,5	–100...+60
Плиты на синтетическом связующем	35–350	0,044–0,066	0,008–0,010	4–15	–100...+400
Цилиндры и полуцилиндры на синтетическом связующем	75–225	0,048–0,052	0,015–0,025	–	–100...+400

Основная масса изделий применяется для тепловой изоляции ограждающих конструкций, трубопроводов, звукоизоляции.

6.4. Шлаковое литье

Огненно-жидкие шлаки металлургической промышленности представляют собой ценное сырье для получения различных литых шлаковых материалов и изделий (мелкоштучных, крупнораз-

мерных фасонных изделий и труб и др.). Технология их производства проста и в общем виде может быть представлена в следующей последовательности: металлургическая печь, загрузочный ковш, миксер (с подогревом) для шлакового расплава, литейные формы, печь для кристаллизации и отжига изделий, место для их сортировки, склад готовой продукции. В производстве литых материалов и изделий используются кислые доменные или любые другие шлаки, не склонные к силикатному распаду.

Качество литых шлаковых изделий зависит от многих факторов: вида и химического состава шлака, температуры расплава, скорости заливки его в формы, длительности охлаждения, режима отжига и др. Отклонения от оптимального режима технологии изготовления изделий приводят к возникновению в них трещин. Литые шлаковые изделия обладают высокой прочностью.

Из расплавленных металлургических шлаков отливают разнообразные изделия: камни для мощения дорог и полов промышленных зданий, тубинги, бордюрный камень, противокоррозионные плитки, трубы и др.

Литые изделия из шлакового расплава экономически более выгодны, чем каменное литье; при этом они приближаются к последнему по механическим свойствам. Средняя плотность литых изделий из шлака достигает 3000 кг/м^3 , а предел прочности при сжатии – 500 МПа.

По износостойкости, жаростойкости и ряду других свойств шлаковое литье превосходит железобетон и сталь. Литые изделия из шлака эффективнее, чем сталь, в различных футеровках, например бункерах и тачках для транспортирования абразивных материалов (руд, агломерата, щебня, песка и т.д.). Их срок службы в 5–6 раз больше срока службы стальной футеровки. На каждой тонне плит, литых из шлака, экономят не менее 2–3 т металла.

Не менее эффективна литая брусчатка для дорог и полов промышленных зданий. Срок службы автомобильных дорог из шлаколитой брусчатки между капитальными ремонтами в 2 раза больше, а эксплуатация дешевле, чем асфальтовых. Из шлака

отливают тубинги для водонепроницаемых креплений горных выработок, жаростойкие блоки с температурой службы до 1100–1200 °С, химически стойкие изделия.

Производство литых изделий. В производстве литых изделий (рис. 6.17) применяют расплавы нераспадающихся, обычно кислых доменных, маргеновских, медеплавильных, никелевых и других шлаков.

Огненно-жидкие шлаки загружают в специальный миксер, где они подогреваются для дегазации, а затем сливают в ковш и подают на литейную площадку к подготовленным формам, где отливки и затвердевают.

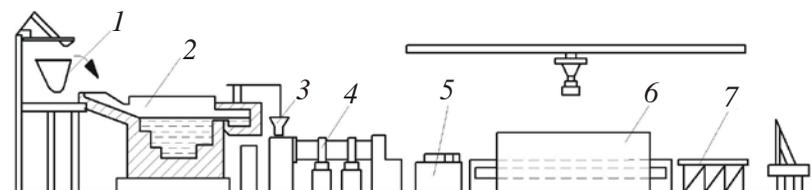


Рис. 6.17. Схема производства литых труб центробежным способом: 1 – шлаковозный ковш; 2 – ванная печь; 3 – дозатор; 4 – центробежная машина; 5 – гидравлический толкатель; 6 – печь отжига; 7 – стенд контроля [4]

При затвердении, кристаллизации и последующем охлаждении отливок усадка шлака составляет 7 % от объема, что вызвано изменением температуры и фазовыми превращениями. Неравномерное распределение температур, колебания химического состава шлака приводят к возникновению напряжений которые могут превышать предел прочности литья на растяжение и приводить к образованию трещин. Термические напряжения в изделиях снимают в специальных печах для кристаллизации и отжига.

Для уменьшения напряжений и ликвидации усадочных явлений в отливках создают жесткий каркас наполнителя, в качестве которого используют кусковые шлаки. При отливке небольших плоских изделий количество наполнителя составляет

10–25 % от объема, и он в основном расплавляется, аккумулируя тепло. В массивных изделиях наполнитель составляет до 40–60 % от объема изделия и оплавляется лишь частично, снижая усадку и улучшая условия кристаллизации шлака. При этом возможно в широких пределах изменять среднюю плотность изделий, а также улучшать условия работы форм и значительно сокращать сроки охлаждения отливок.

Крупные изделия для снижения внутренних напряжений армируют стальной арматурой. Поскольку коэффициент термического расширения шлака меньше, чем стали, при остывании изделий стальная арматура плотно стягивает отливку, препятствуя образованию трещин. Армированные шлаколитые изделия можно применять вместо сборных железобетонных; они превосходят последние по прочностным показателям. Однако недостатками этих изделий являются некоторое снижение прочности стали при высокой температуре шлакового расплава, а также сравнительно высокая трудоемкость изготовления.

Для получения пористого шлакового литья выполняют поризацию шлакового расплава. С этой целью, например, на дно формы насыпают увлажненную коксовую мелочь или обрабатывают расплав водой. Из поризованного шлакового расплава формируют изделия разнообразных конфигураций. В зависимости от степени поризации средняя плотность литых изделий колеблется в диапазоне 350–1500 кг/м³ при прочности на сжатие 1,5–30,0 МПа.

Шлаковые стекла. Металлургические шлаки применяют в качестве основного сырья при получении шлаковых стекол, а также как добавки, интенсифицирующие процессы стекловарения.

Отмечено благоприятное влияние добавок на осветление стекломассы благодаря наличию в них тонкодисперсных частиц сульфидов натрия и кальция, которые усиливают выделение газов.

Образующийся сернистый газ активизирует массообмен в проваривающейся шихте и тем самым способствует быстрейшему силикатообразованию при температуре на 30–35 °С ниже обычной. Рекомендуется использовать до 9 % добавки шлака

для производства листового стекла. При этом выработочные и эксплуатационные свойства стекла не ухудшаются. Отработаны технологии получения шлаковых стекол для изготовления декоративных плит и стеклокрошки.

Сигран. Перспективным материалом является сигран. Этот декоративно-отделочный материал разработан в МХТИ им. Д.И. Менделеева на основе металлургических шлаков (табл. 6.9).

Т а б л и ц а 6 . 9

Свойства сиграна [4]

Свойство	Размеры агрегированных частиц сиграна			Мрамор	Гранит
	2 мм	5 мм	8 мм		
Плотность, кг/м ³	2900	2700	2600	2600–2800	2500–2900
Прочность на изгиб, МПа	28,0	20,0	19,0	7,2	15,0
Твердость по Моосу	8	7	7	3	7
Сопrotивление истиранию, г/см ³	0,05	0,07	0,08	0,20–2,00	0,10–0,80

Характерной особенностью сиграна, имеющего по всему объему оранжево-коричневый цвет, являются включения в его массе поликристаллических агрегатов неправильной формы иного цвета. По внешнему виду он напоминает природные отделочные материалы – гранит, мрамор. Установлено, что на структуру сиграна влияет структура исходного стекла и режим его термообработки. Варьируя количество добавок и режим термообработки, можно получать сигран с различными размерами агрегированных частиц (от 2 до 5 мм). При этом меняется и структура этих частиц.

Получены авантюриновые стекла на основе шлаков металлургических производств, декоративный эффект в которых достигнут за счет оксидов Cu, Cr, Fe, Pb. Многие известные составы авантюриновых стекол не нашли широкого применения из-за дороговизны применяемых сырьевых материалов. Для массового производства подходят лишь хромовые авантюриновые стекла.

Проведенные исследования показали возможность удешевления авантюриновых стекол за счет использования до 60 % шлака в шихте. Наблюдается тенденция дальнейшего увеличения содержания шлака в стекле. Предложено авантюриновое стекло на основе высокожелезистых шлаков. Оно обладает хорошими декоративными и физико-химическими свойствами: микротвердость – 50–62 МПа, щелочеустойчивость – 93,5–97,0 %, температура размягчения – 620–650 °С, показатель преломления – 1,587–1,596.

Всесторонние исследования авантюриновых стекол на основе шлаков позволили, например, внедрить на Херсонском заводе стеклоизделий состав авантюринового стекла, разработанный в Днепропетровском химико-технологическом институте. Сырьем для этого стекла является феррохромовый шлак с подшихтовкой кварцевым песком и содой.

Состав шихты на 100 кг стекла (кг):

- песок – 42,70;
- шлак – 48,52;
- сода – 17,72.

В НИИавтостекла совместно с МХТИ им. Д.И. Менделеева впервые в стране разработан и внедрен в производство поточный способ получения листового авантюринового стекла на основе шлаков. Стекло представляет собой почти черную массу со светящимися в отраженном свете включениями светло-зеленого цвета.

Физико-химические свойства плит из шлакового авантюринового стекла [2]:

Плотность, г/см ³	2,794
Микротвердость, Н/мм ²	6002
Термостойкость, °С	10
Химическая устойчивость, %:	
к 35%-й NaOH	83,52
к 96%-й H ₂ SO ₄	99,86
Максимальный размер кристаллов, мм.....	1

Авантюриновое шлаковое стекло является разновидностью марблита – облицовочного материала на основе глушенных стекол, изготавливаемого в виде плит непрерывным прокатом. Марблит можно получать различной окраски с использованием доменного, медеплавильного и других видов шлака.

6.5. Бетоны на основе шлаков

В настоящее время разработаны и применяются в строительстве разнообразные виды бетонов с применением как вяжущих, так и заполнителей на основе металлургических шлаков. Стоимость изделий из шлаковых бетонов на 20–30 % меньше, чем традиционных. В зависимости от вида шлаковых заполнителей изготавливают бетоны с различной средней плотностью ρ_0 :

- особо тяжелые ($\rho_0 > 2500 \text{ кг/м}^3$) на некоторых шлаках сталеплавильного производства и цветной металлургии;
- тяжелые ($\rho_0 = 1800 \dots 2500 \text{ кг/м}^3$) на литом и отвальном шлаковом щебне, песке и гранулированном шлаке;
- легкие ($\rho_0 < 1800 \text{ кг/м}^3$) на шлаковой пемзе (крупный заполнитель) и гранулированном шлаке (мелкий заполнитель).

Параллельно с крупнозернистым бетоном используют мелкозернистые шлаковые бетоны, где заполнителем является гранулированный шлак.

В зависимости от структуры различают обычные плотные, крупнопористые и ячеистые шлаковые бетоны. Последние являются особенно эффективными.

По назначению шлаковые бетоны бывают:

- конструкционные или общего назначения;
- конструктивно-теплоизоляционные, применяемые при возведении ограждающих конструкций;
- гидротехнические;
- дорожные;
- теплоизоляционные;
- кислотостойкие;
- жаростойкие.

Твердение шлаковых бетонов возможно при обычных условиях, однако их качество значительно повышается при тепло-влажностной обработке (пропаривании и особенно автоклавном твердении).

Тяжелые бетоны. Применяя обычные или шлаковые вяжущие в сочетании со шлаковыми заполнителями, можно получить тяжелые бетоны всех классов по прочности на сжатие. При этом для пропаренных бетонов достигается прочность 10–30 МПа, а для бетонов автоклавного твердения – 30–60 МПа. Замена в тяжелых бетонах крупного заполнителя из плотных горных пород шлаковым щебнем, полученным дроблением плотных металлургических шлаков, практически не снижает, а иногда несколько повышает прочность бетона за счет более развитой и активной поверхности.

Бетоны на шлаковом щебне имеют более высокую прочность при растяжении и изгибе по сравнению с бетонами на гранитном щебне.

Применение шлакового песка-отсева вместо обычного кварцевого повышает водопотребность бетонной смеси, в результате чего происходит определенный перерасход цемента. Поэтому эффективность применения шлакового песка как мелкого заполнителя бетона возрастает при введении пластифицирующих добавок и в смесях с имеющими меньшую водопотребность заполнителями (кварцевым песком, гранулированным шлаком и др.).

Интенсивность твердения шлаковых вяжущих зависит от температурного фактора. Если для портландцемента повышение температуры твердения более 80 °С при достаточной изотермической выдержке малоэффективно, то шлаковые вяжущие и бетоны на их основе необходимо обрабатывать при температуре около 100 °С и выше. Бетоны на шлаковых вяжущих пропаривают обычно при температуре 90–95 °С, а автоклавную обработку (запаривание) выполняют при давлении 0,8–1,2 МПа и температуре 174–190 °С.

Удобоукладываемость шлаковых бетонных смесей зависит от водопотребности заполнителя. Обычно бетоны на шлаковом щебне более жесткие и менее удобоукладываемые, чем на гранитном.

Морозостойкость бетонов на шлаковых вяжущих и крупном плотном заполнителе ниже, чем обычных цементных, и составляет 50–100 циклов, кроме бетонов на шлакощелочных вяжущих, где она значительно выше. Повышение морозостойкости может быть достигнуто как общими для всех бетонов технологическими приемами (например, снижением соотношения В/Ц, смягчением режима тепловой обработки, введением воздухововлекающих добавок), так и применением вместо пропаривания автоклавной обработки.

Деформативные свойства шлаковых бетонов и сцепление их с арматурой аналогичны свойствам цементных бетонов на плотных заполнителях, что позволяет изготавливать из пропаренных и автоклавных бетонов на шлаковых вяжущих и заполнителях разнообразные несущие железобетонные конструкции промышленного и гражданского строительства.

Мелкозернистые бетоны. В строительстве накоплен положительный опыт применения тяжелых и легких мелкозернистых шлаковых бетонов. В роли вяжущего используют бесклинкерные шлаковые вяжущие и шлакопортландцемент, а заполнителями служат шлаковый песок и гранулированный шлак.

По данным А.В. Волженского, прочность на сжатие мелкозернистых бетонов на бесклинкерных шлаковых вяжущих составляет 10–40 МПа и выше. Она зависит от таких факторов, как:

- активность цемента;
- вид используемого шлака;
- состав бетона;
- зерновой состав песка;
- условия уплотнения бетонной смеси;
- температура и продолжительность тепловлажностной

обработки и др.

Активность шлаковых вяжущих резко возрастает с увеличением тонкости измельчения, а также при сочетании высокой удельной поверхности вяжущих и интенсивных способов уплотнения смеси, например прессования, вибрирования с пригрузом и др. Применение дробленых крупных шлаковых песков, имеющих высокоразвитую активную поверхность, обеспечивает оптимальное сцепление частиц заполнителя с цементным камнем. Прочность возрастает на 40–60 % по сравнению с прочностью бетонов на обычных мелких песках.

При выборе состава мелкозернистых шлаковых бетонов важно подобрать оптимальное водосодержание бетонной смеси для достижения высокой удобоукладываемости и полноты физико-химических процессов, протекающих при тепловлажностной обработке.

При использовании бесклинкерных шлаковых вяжущих наилучшие физико-механические свойства обеспечиваются при автоклавной обработке мелкозернистых бетонов под давлением 0,9–1,6 МПа. При давлении 0,9 МПа оптимальная длительность запаривания составляет 6–8 ч, а с повышением давления она сокращается.

Характерные особенности мелкозернистых бетонов на бесклинкерных шлаковых вяжущих следующие: сравнительно высокая прочность на осевое растяжение и растяжение при изгибе, большая деформативность, чем у обычных тяжелых бетонов.

Разработана технология изготовления мелкозернистого шлакобетона прочностью 30–100 МПа со средней плотностью 1800–2300 кг/м³, где в качестве вяжущего используют шлакопортландцемент, а заполнителями служат гранулированный и отвалный доменные шлаки. Эта технология предусматривает оптимизацию зернового состава заполнителя, выбор рациональной консистенции цементно-шлаковой смеси, интенсивное ее перемешивание в смесителях принудительного действия, применение эффективных способов уплотнения и пропаривание при температуре 90–100 °С.

Гранулированный шлак предварительно дробят. Форма зерен и величина их поверхности в значительной степени определяются способом дробления. Целесообразно дробить шлак в аппаратах ударного и ударно-истирающего действия (например, в молотковых дробилках, шаровых мельницах и др.). Зерновой состав шлакового заполнителя должен обеспечивать минимальную водопотребность смеси.

Следует учитывать, что с уменьшением отношения цемент / шлак оптимальное содержание мелких фракций в шлаке увеличивается, так как они являются микрозаполнителем, способствующим улучшению структуры и строительно-технических свойств бетонов. При производстве высокопрочных мелкозернистых бетонов целесообразно использовать смесь дробленого и недробленого гранулированного шлака, которая обеспечивает оптимальный зерновой состав заполнителя.

Легкие бетоны. Шлаковые цементы и заполнители широко применяют для производства легких бетонов со средней плотностью 1200–1600 кг/м³ и прочностью на сжатие 5–25 МПа. Для легких шлаковых бетонов характерны общие свойства, присущие легким бетонам, такие как достижение максимальной прочности при расходе воды, обеспечивающем минимальный выход бетонной смеси, а также при использовании фракционированных пористых заполнителей; рост прочности с увеличением расхода вяжущего до определенного предела и др. Особенности легких шлаковых бетонов на бесклинкерных шлаковых вяжущих являются большая деформативность и несколько меньшее сцепление с арматурой, чем у бетонов на портландцементе.

Легкими заполнителями шлаковых бетонов служат:

- шлаковая пемза с насыпной плотностью $\rho_0 = 500 \dots 800 \text{ кг/м}^3$;
- гранулированный доменный шлак, $\rho_0 = 700 \dots 1000 \text{ кг/м}^3$;
- доменные поризованные отвалы шлаки, $\rho_0 = 800 \dots 1000 \text{ кг/м}^3$.

Средняя плотность легких бетонов колеблется в зависимости от марки и вида заполнителей (табл. 6.10).

Таблица 6.10

**Средняя плотность легких шлаковых бетонов на различных
заполнителях, т/м³ [4]**

Заполнитель	Прочность на сжатие легкого бетона, МПа			
	1,5	3,5	7,5	15
Шлаковая пемза	0,90–1,30	1,10–1,40	1,20–1,52	1,45–1,75
Гранулированный доменный шлак	1,30–1,60	1,50–1,70	1,60–1,90	–
Доменные отвалы-ные шлаки	1,10–1,35	1,35–1,55	1,50–1,75	1,60–1,90

Структуры шлаковой пемзы и гранулированного доменного шлака характеризуются преобладанием стекловидной фазы, что объясняет меньшую теплопроводность шлаковых бетонов по сравнению с легкими бетонами, имеющими одинаковую среднюю плотность на заполнителях кристаллического строения (например, керамзите, аглопорите и пр.).

Легкие бетоны на шлаковой пемзе отличаются сравнительно высокой прочностью на осевое растяжение и, подобно бетонам на природных заполнителях вулканического происхождения, имеют повышенный модуль упругости. По сравнению с другими видами легких бетонов шлакопемзобетон отличается максимальной предельной растяжимостью, что повышает трещиностойкость конструкций.

Шлакопемзобетоны имеют высокую морозостойкость, что обусловлено особенностями структуры шлаковой пемзы, способствующей резкому снижению исходного водоцементного отношения бетонной смеси из-за быстрого поглощения заполнителем воды затворения, и, соответственно, образованием низкой капиллярной пористости цементного камня. Повышенной морозостойкости шлакопемзобетона способствуют хорошая деформативность заполнителя, гасящего значительную часть возникающего внутреннего давления, и прочная контактная зона шлакопемзового щебня с матрицей (растворной частью). Воз-

можно получение конструкционного шлакопемзобетона с морозостойкостью до 600 циклов и более.

Плотный и поризованный шлакобетоны применяют при производстве стеновых панелей (рис. 6.18), других ограждающих и несущих конструкций.

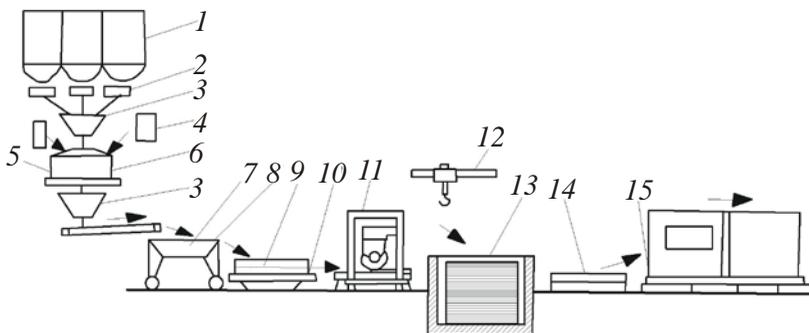


Рис. 6.18. Схема производства стеновых панелей из пористого шлакопемзобетона: 1 – бункеры для сырья; 2 – весовые дозаторы; 3 – приемные воронки; 4 – бак для воды; 5 – смеситель для приготовления водно-алюминиевой суспензии; 6 – бетоносмеситель; 7 – ленточный конвейер; 8 – бетоноукладчик; 9 – форма; 10 – виброплощадка; 11 – заглаживающее устройство; 12 – мостовой кран; 13 – пропарочная камера; 14 – пост распалубки; 15 – конвейер отделки панелей [4]

Легкие бетоны на пористых шлаковых заполнителях являются наиболее эффективными. Удельные капитальные вложения в производство конструктивно-теплоизоляционного шлакопемзобетона такие же, как и для керамзитобетона, однако приведенные затраты в первом случае на 20–25 % ниже, чем во втором.

Ячеистые бетоны. Ячеистые бетоны отличаются от других видов искусственных каменных материалов равномерно распределенными порами в виде сферических ячеек диаметром 1–3 мм. Изготавливаются из вяжущего, кремнеземистого компонента, порообразователя и воды. В производстве ячеистых бетонов, обычно твердеющих при автоклавной обработке, широко применяют шлаковые вяжущие, гидравлическая активность кото-

рых особенно проявляется с повышением температуры и давления водяного пара. Это, прежде всего, известково-шлаковые вяжущие на гранулированных доменных шлаках. Отвальные шлаки применяют, если величина их модуля основности составляет не менее 0,6, а модуля активности (процентное отношение Al_2O_3 к SiO_2) – не менее 0,4.

Известково-шлаковый цемент начинает схватываться не позднее чем через 2 ч после затворения, его удельная поверхность должна составлять не менее $4000 \text{ см}^2/\text{г}$, количество активного CaO – не менее 10 %.

В производстве ячеистых бетонов эффективно также применение шлакопортландцемента.

Гранулированные и отвальные шлаки, измельченные до удельной поверхности $1500\text{--}3500 \text{ см}^2/\text{г}$, могут служить не только компонентами вяжущего, но и активными наполнителями ячеистых бетонов наряду с другими тонкодисперсными кремнеземистыми материалами.

Прочность ячеистых бетонов на шлаковых материалах изменяется в зависимости от средней плотности. Так, теплоизоляционный газозолошлакобетон с $\rho_0 = 400\text{--}500 \text{ кг/м}^3$ имеет прочность на сжатие $0,6\text{--}2,0 \text{ МПа}$, а конструктивно-теплоизоляционный ($\rho_0 = 600\text{--}1200 \text{ кг/м}^3$) – $3,0\text{--}12,5 \text{ МПа}$. Максимальная прочность ячеистых бетонов достигается при соотношении между шлаковым вяжущим и кремнеземистым компонентом в пределах $1 : 0,5\text{--}1 : 1,2$ в зависимости от особенностей сырьевых материалов. На прочность также влияет тонкость помола шлаковых материалов. Так, при увеличении удельной поверхности шлакового вяжущего от 3500 до $6500 \text{ см}^2/\text{г}$ его прочность возрастает на $50\text{--}60 \%$. Показатели прочности и других свойств значительно улучшаются при понижении водотвердого отношения до $0,25\text{--}0,35$, что достигается виброобработкой при приготовлении ячеистой смеси и на стадии формования. Вибрационное воздействие, разжижая смесь и увеличивая поверхность взаимодействия сырьевых компонентов, способствует интенсификации

фикации процессов газовыделения и гидратации, тем самым повышая прочность на 25–35 % и снижая усадочные деформации на 15–20 %. Кроме комплексной виброактивизации смесей для снижения водотвердого отношения применяют длительное перемешивание и вводят пластифицирующие ПАВ.

Трещиностойкость и несущая способность конструкций из ячеистых бетонов зависят от величины усадочных деформаций. Усадка автоклавных ячеистых бетонов на основе шлаковых материалов составляет 0,45–0,7 мм/м, безавтоклавных – 2 мм/м и более. Деформации набухания достигают 0,4–1,6 мм/м. Для снижения деформаций усадки и набухания в ячеистобетонные смеси вводят структурообразующие компоненты в виде крупных заполнителей, таких как шлаковая пемза, доменный гранулированный шлак и др. Например, замена 20–25 % объема кремнеземистого компонента крупным пористым заполнителем уменьшает усадочные деформации ячеистых бетонов на 50–70 %.

Ячеистые (шлаковые) бетоны оптимальных составов обладают сравнительно высокой морозостойкостью и выдерживают 100–150 циклов попеременного замораживания и оттаивания, т.е. их морозостойкость практически не ниже, чем бетонов на клинкерных бездобавочных цементах. Однако морозостойкость снижается с увеличением открытой пористости бетонов.

Для ячеистых бетонов характерны сравнительно высокие значения сорбционной влажности, паро- и воздухопроницаемости. Они в 5–10 раз больше, чем для тяжелого бетона, что обуславливает необходимость применения защитных покрытий в ограждающих конструкциях для предохранения ячеистых бетонов от увлажнения.

Ячеистые бетоны не способны пассивировать сталь. Это в сочетании с высокой проницаемостью вынуждает принимать специальные меры по защите арматуры в конструкциях из ячеистых бетонов, в частности – использовать защитные покрытия арматуры типа цементно-казеиновых с ингибиторами, цементно-латексных, битумных и полимерных.

Конструкции из ячеистых бетонов, особенно изготовленные с применением отходов промышленности, обладают высокими технико-экономическими показателями. Так, стены из ячеистых шлакобетонных панелей в 1,3–2,0 раза легче стен из керамзитобетона при более низкой стоимости первых. Удельные капиталовложения в производство конструкций из автоклавного шлакобетона на 30–40 % ниже, чем в производство аналогичных конструкций из других видов бетона.

Жаростойкие бетоны. Шлаковые материалы широко используют в производстве жаростойких бетонов в качестве вяжущих, заполнителей, тонкомолотых добавок и отвердителей. Вяжущие на основе металлургических шлаков по жаростойкости превосходят портландцемент, что объясняется сравнительно низким содержанием в шлаковом цементном камне гидроксида кальция. Применяя шлакопортландцемент, можно получить жаростойкие бетоны, пригодные для эксплуатации до 1200 °С.

В портландцементные жаростойкие бетоны вводят тонкомолотую добавку, содержащую активный кремнезем и реагирующую при 800–1000 °С с СаО. В роли таких добавок наряду с шамотом, золой-уносом и другими кремнеземистыми материалами при максимальной температуре службы бетона 700 °С применяют тонкоизмельченные доменные шлаки. Степень измельчения шлаков должна быть такой, чтобы сквозь сито № 008 проходило не менее 70 % взятой пробы, а модуль основности был не более 1. Необходимость введения тонкомолотой добавки при замене портландцемента шлакопортландцементом определяется величиной остаточной прочности бетона. Если она не ниже 40 % после нагревания бетона до 700 °С, то тонкомолотую добавку можно не вводить.

Заполнителями для жаростойких бетонов могут служить гранулированные и отвальные металлургические шлаки, а также шлаковая пемза. Максимальная рабочая температура шлаковых жаростойких бетонов на портландцементе и шлакопортландцементе достигает 700–800 °С. При более высоких температурах

прочность бетона резко уменьшается из-за размягчения стекло-видной фазы в шлаковых заполнителях.

Качество жаростойких бетонов характеризуется следующими параметрами: прочностью на сжатие; термической стойкостью; деформацией под нагрузкой при высоких температурах; усадкой и термическим расширением. Начальная прочность на сжатие тяжелых шлаковых бетонов достигает 30 МПа, снижаясь при 700–800 °С в 2,0–2,5 раза. Жаростойкие бетоны на шлаковых заполнителях имеют сравнительно низкую термическую стойкость, что обусловлено повышенным коэффициентом термического расширения шлаков.

Шлаковые бетоны выдерживают в среднем около 7 теплосмен при водном охлаждении и 20 воздушных теплосмен после нагрева образцов до 800 °С. Более высокой термической стойкостью отличаются мелкозернистые бетоны на шлаковых заполнителях и шлакопортландцементе.

При статических нагрузках в области высоких температур жаростойкие бетоны характеризуются возникновением деформаций при 0,2 МПа. Предельная температура службы этих бетонов определяется температурой, при которой наблюдается сжатие образцов на 4 %.

Некоторые разновидности шлаков (самораспадающиеся феррохромовые и марганцовистые) применяют как отвердители при изготовлении жаростойкого бетона на жидком стекле. Активность шлаковых отвердителей жидкого стекла зависит от их химического состава и тонкости измельчения.

Возможно получение жаростойких бетонов на доменных шлаках с повышенной степенью кристаллизации и температурой применения до 1000 °С. В качестве тонкомолотой добавки применяют ферромолибденовый шлак.

С использованием вяжущих и заполнителей, полученных из шлаков сталеплавильного и ферросплавного производства, разработаны жаростойкие бетоны, работающие при 800–1700 °С.

Основным критерием пригодности доменных шлаков для использования в жаростойких бетонах является модуль основности, который должен быть не более 1.

Бетоны на заполнителях из отвального доменного шлака и вяжущем из шлакопортландцемента или портландцемента с тонкомолотой добавкой гранулированного доменного шлака имеют следующие показатели:

- плотность, кг/м³ 2300–2400
- максимальная прочность на сжатие, МПа 30–35
- остаточная прочность после нагревания до 700 °С, % 40
- максимальная температура применения, °С 700

Добавка молотого гранулированного доменного шлака не приводит к снижению прочности гидратированного глиноземистого цемента при нагревании в интервале 100–1000 °С (табл. 6.11 и 6.12).

Т а б л и ц а 6.11

**Составы жаростойких бетонов на заполнителях
из доменных шлаков по данным УралНИИСтройпроекта [4]**

Составляющие	Содержание, кг/м ³ , для бетонов состава		
	1	2	3
Глиноземистый цемент марки 500	–	400	370
Портландцемент марки 500	470	–	–
Тонкомолотый ферромолибденовый шлак	200	–	–
Отмытый песок из отвального доменного шлака фракции 0–5 мм	1350	1580	–
Щебень из доменного шлака фракции 5–10 мм с повышенной степенью кристаллизации	–	–	935
Песок из доменного шлака фракции 0–5 мм с повышенной степенью кристаллизации	–	–	935
Вода	260	270	180

Применение шлаковой пемзы и глиноземистого цемента позволяет получить легкие жаростойкие бетоны с плотностью

1440–1600 кг/м³ и с максимальной температурой службы 800–1000 °С.

В качестве заполнителей и тонкомолотых добавок для жаростойких бетонов могут быть использованы также шлаки цветной металлургии. В частности, установлено, что на отвальных никелевых и медных шлаках с применением вяжущих из шлакопортландцемента и портландцемента с тонкомолотыми добавками гранулированных шлаков можно получить бетоны, которые по основным свойствам не уступают бетонам на доменных шлаках и могут быть использованы для строительства тепловых агрегатов с температурой службы 800–1000 °С.

Таблица 6.12

Физико-механические свойства жаростойких бетонов на заполнителях из доменных шлаков [4]

Показатель	Содержание, кг/м ³ , для бетонов состава		
	1	2	3
Плотность после сушки при 110 °С, кг/м ³	2200	2200	2240
Прочность на сжатие, МПа:			
после сушки при 110 °С	43	26	30
после нагревания до 800 °С	23,0	19,0	17,5
после нагревания до 1000 °С	12	14	18
Огневая усадка после нагревания до 1000 °С	0,47	0,17	0,15
Термостойкость при 800 °С, водные теплосмены	10	9	11
Температурный коэффициент линейного расширения в интервале 20–1000 °С	(5,8...9,8)×10 ⁻⁶	(7,5...10,0)×10 ⁻⁶	(3,5...10,0)×10 ⁻⁶
Огнеупорность, °С	1200	1290	1320
Температура разрушений под нагрузкой 0,2 МПа, °С	1200	1280	1320

Некоторые шлаки после измельчения и введения при необходимости добавок могут выполнять роль вяжущих для жаро-

стойких бетонов. Из домолотых до удельной поверхности 3000–3500 см²/г распадающихся мартеновских шлаков с добавкой 5 % двуводного гипса можно получить гидравлическое вяжущее марок 100–150. Оно сохраняет свои свойства в затвердевшем состоянии до 600 °С, а с введением в качестве добавки тонкомолотого шамота – до 1200 °С. При определенных условиях возможно получение сталеплавильных шлаков, которые по составу близки к глиноземистому цементу и имеют прочность при сжатии через сутки твердения 20–60 МПа. В гидратированном состоянии они сохраняют 60–80 % исходной прочности при 1000 °С, после 1200 °С при частичном спекании их прочность возрастает.

Шлакощелочные бетоны. К бетонам этого вида относят бетоны, приготовленные на основе шлакощелочных вяжущих.

Ориентировочный состав шлакощелочных тяжелых бетонов (%):

- молотый гранулированный шлак – 15–30;
- щелочной компонент – 0,5–1,5;
- заполнители – 70–85.

При твердении таких бетонов щелочи взаимодействуют не только со шлаком, но и с заполнителями, в первую очередь с глинистыми и пылеватыми частицами, образуя нерастворимые щелочные гидроалюмосиликаты – аналоги природных цеолитов, способствующие уплотнению и повышению прочности материала. В связи с этим требования к заполнителям для шлакощелочных бетонов значительно снижаются. Помимо традиционных заполнителей (щебня, гравия, песка) для этой цели могут быть использованы многие дисперсные природные материалы и попутные продукты различных отраслей промышленности.

Из природных материалов широко используются многие местные грунты и рыхлые горные породы, такие как мелкие пески, супеси, лессы, гравийно-песчаные и глиногравийные смеси, которые из-за высокой дисперсности и загрязненности недопустимы для приготовления цементных бетонов. Содержа-

ние глинистых частиц может достигать 5 %, а пылеватых – 20 %. Недопустимо применение заполнителей, содержащих зерна гипса и ангидрита.

В качестве заполнителей для тяжелых и легких шлакощелочных бетонов из промышленных отходов можно применять различные шлаки, золы и золошлаковые смеси ТЭС, горелые породы, отходы камнедробления и камнепиления, в том числе известняковые, дисперсные органические отходы растительного происхождения и др.

Технология изготовления шлакощелочных бетонов позволяет использовать серийное оборудование. Молотый шлак перемешивают с заполнителем, а сухую смесь затворяют водным раствором щелочного компонента с плотностью 1100–1300 кг/м³. Мелкозернистые бетонные смеси перемешивают в бетоносмесителях принудительного действия. При приготовлении бетонных смесей щелочной компонент способствует значительному пластифицирующему эффекту.

Рекомендуемые методы формования изделий – это вибрирование, вибропрессование, прокат и др. При изготовлении монолитных конструкций применяют виброуплотнение, трамбование, торкретирование. Для создания оптимальных условий твердения в монолитных конструкциях поверхность свежееуженного бетона защищают от высыхания защитными покрытиями на основе битумных или других эмульсий, пленками, матами и др.

Характеристики шлакощелочных бетонов. Показатели прочности тяжелого бетона на сжатие характеризуются диапазоном значений 20–140 МПа. В зависимости от гарантированных значений прочности на сжатие установлены классы от В15 до В60 (параметрический ряд классов может быть продолжен от В70 до В110).

Прочность на растяжение составляет 1/10–1/15, а прочность на изгиб – 1/6–1/10 прочности на сжатие. Прочность пропарен-

ных изделий достигает 100 % и более марочной прочности. Автоклавная обработка активизирует рост прочности, в связи с чем продолжительность тепловлажностной обработки может быть значительно сокращена по сравнению с цементобетонными изделиями. Рекомендуемая продолжительность выдержки изделий до тепловой обработки – 2–3 ч.

Коэффициент размягчения шлакощелочных бетонов составляет 0,9–1,0, а иногда превышает 1,0.

Модуль упругости этих бетонов на крупном заполнителе такой же, как у цементных, предельная сжимаемость составляет 1–2 мм/м, предельная растяжимость – 0,15–0,30 мм/м.

Истираемость шлакощелочных бетонов равна 0,2–1,2 г/см², что соответствует показателям истираемости горных пород типа гранитов и плотных песчаников.

Структура шлакощелочного камня характеризуется наличием мельчайших замкнутых пор округлой формы, что является следствием повышенного поверхностного натяжения щелочного раствора до затвердения. Такая структура предопределяет высокую водонепроницаемость и морозостойкость шлакощелочных бетонов. Для шлакощелочных бетонов характерны марки по водонепроницаемости W4–W30, по морозостойкости – F200–F1000.

Достаточная плотность шлакощелочных бетонов и постоянная щелочная среда обеспечивают высокую сохранность стальной арматуры. Стабильный водородный показатель среды (рН > 12) и хорошее сцепление бетона с арматурой позволяют изготавливать армированные конструкции из шлакощелочного бетона, в том числе и предварительно напряженные.

Для изделий из шлакощелочных бетонов характерна повышенная коррозионная стойкость, так как в продуктах их твердения нет высокоосновных гидроалюминатов кальция, вызывающих сульфатную коррозию цементов, а также отсутствует свободная известь, выщелачивание которой приводит к разрушению цементного камня в мягких водах. Вследствие этого по стойкости

в среде с низкой гидрокарбонатной жесткостью, минерализованных сульфатных и магнезиальных водах шлакощелочные бетоны превосходят бетоны не только на портландцементе, но и на сульфатостойком цементе. Кроме того, они являются стойкими к действию бензина и других нефтепродуктов, концентрированного аммиака, растворов сахара и слабых растворов органических кислот; отличаются также высокой биостойкостью.

Опыт применения шлакощелочных бетонов для зимнего бетонирования показал, что шлакощелочные бетонные смеси не замерзают и твердеют при температурах до $-10\dots-15$ °С.

При введении соответствующих добавок и заполнителей на основе шлакощелочных вяжущих получают бетоны с повышенной жаростойкостью.

При выборе определенных шлаков и заполнителей изготавливают декоративные материалы.

Шлакощелочные бетоны могут быть использованы как конструкционные материалы в промышленном и гражданском строительстве, а с учетом их особых свойств – и в других областях строительства (например, гидротехническом, водохозяйственном, дорожном, сельском, транспортном). Разработаны составы специальных растворов и бетонов: коррозионно-стойких, жаростойких, тампонажных, отделочных, для зимнего бетонирования и др.

Шлакощелочные бетоны экономически эффективны благодаря сравнительно низкой стоимости исходных материалов, малым удельным капитальным вложениям в производственную базу и транспортные расходы, экономии топлива, повышенной долговечности конструкций из них.

Расширение объема производства шлакощелочных бетонов сдерживается дефицитом щелочных растворителей.

6.6. Использование шлаков в дорожном строительстве

Металлургические шлаки являются эффективным заменителем природных каменных материалов, используемых для строительства и ремонта автомобильных дорог. Шлаковый щебень по своим свойствам не уступает щебню из твердых пород, а иногда и превосходит его.

Щебень, песок и их смеси в зависимости от физико-механических свойств применяются для устройства всех видов конструктивных слоев дороги (покрытий, оснований, дополнительных слоев оснований и т.д.).

Достаточно прочные основания автомобильных дорог получают из смеси активного шлакового щебня и щебня из слабых известняков. Щебень из мартеновских шлаков с успехом применяется для заклинки дорожного основания, изготовленного из гранитного щебня.

Особенностью асфальтобетонных покрытий, изготовленных с применением сталеплавильных шлаков, является отсутствие деформаций сдвига даже при интенсивном движении тяжелого транспорта.

В шлаковом щебне содержится частично мелочь; ее количество значительно возрастает при укатке шлака во время сооружения дорожного полотна. Порошкообразные сталеплавильные и доменные шлаки являются низкомарочным вяжущим и способны создавать монолитное основание дороги. Небольшие добавки цемента и извести в качестве активизатора значительно повышают прочность дорожного основания.

Основания из шлаков устраивают однослойными и двухслойными в зависимости от требований к их прочности и долговечности. Наибольшая толщина слоя может быть до 18 см при крупности материала до 110 мм; до 16 см – при крупности материала до 70 мм. Наименьшая толщина слоя устанавливается

с таким расчетом, чтобы размер наиболее крупной фракции составлял не более 0,70–0,75 толщины слоя.

При устройстве оснований фракционированный шлаковый щебень в зависимости от крупности применяется для верхних и нижних слоев оснований на дорогах I–V категорий способом закладки. В качестве расклинивающего материала используются активные шлакощебеночные смеси фракции 0–20 (40 мм). Щебень фракции 10–20 мм применяется также при устройстве верхних и нижних слоев покрытий дорог III–V категорий путем обработки его органическими вяжущими материалами.

Щебеночное основание из шлаков имеет преимущества по сравнению с основанием из гранитного щебня. Щебень из шлаков легче укатывается благодаря большей шероховатости поверхности зерен. Если принять время укатки слоя основания дороги из гранитного щебня за единицу, то время укатки слоя такой же толщины из шлакового щебня будет 0,63–0,72. Основание из шлакового щебня долговечно.

Активные и высокоактивные шлакощебеночные смеси фракции 0–70 (0–120) мм оптимального зернового состава используются при устройстве верхних и нижних слоев полужестких оснований на дорогах I–V категорий. Малоактивные шлакощебеночные смеси активизируют CaCl_2 , Na_2CO_3 , CaSO_4 .

Основную роль вяжущего в шлакощебеночных смесях играют шлаковый песок и шлаковая мука. На первоначальной стадии эксплуатации дороги полужесткое основание из активного шлака работает как материал, несущая способность которого обеспечивается плотностью скелета и закладкой щебеночных фракций. Такие полужесткие основания не дают присадок и имеют повышенный модуль упругости от 300 до 400 МПа. В процессе эксплуатации основания полужесткого типа превращаются в монолитную устойчивую плиту. Модуль упругости полужестких оснований возрастает до 1200 МПа.

Песок из шлаков применяется для приготовления асфальтобетона и в качестве активной минеральной добавки.

Имеется практический опыт применения активного минерального порошка путем дополнительного помола активного доменного шлака фракции 0–5 мм и последующего смешения его в определенном соотношении с битумом. Опыт применения металлургических шлаков в дорожном строительстве позволяет сделать вывод, что автомобильные дороги могут полностью устраиваться из металлургических шлаков.

В работах ГосдорНИИ УССР (И.Г. Лыженко), СоюздорНИИ (В.М. Юмашов), УралНИИчермет (К.В. Киришина) показано, что строительство дорожных одежд с применением металлургических шлаков снижает их стоимость на 14–15 % по сравнению с равнопрочными конструкциями из гранитных материалов.

Одним из новых перспективных направлений использования шлаков черной металлургии является укрепление ими грунтов при создании оснований автодорог.

На основе экспериментальных лабораторных и производственных данных показана эффективность применения отвалных доменных, мартеновских и электросталеплавильных шлаков для стабилизации наиболее трудно укрепляемых связных грунтов в различных дорожно-климатических зонах нашей страны.

Как установлено исследованиями В.А. Мырина, цементошлакогрунты, используемые в качестве материалов различных конструкций слоев оснований автодорожных одежд, обладают достаточно высокой прочностью, водо- и морозостойкостью. Так, прочность цементошлакогрунтовых материалов находится в пределах 1,4–8,2 МПа, коэффициент водостойкости – 0,96–1,17, а морозостойкости – 0,71–0,82. Длительный характер упрочнения материалов свидетельствует об их долговечности. Этот вывод, основанный на результатах лабораторных экспериментов, хорошо согласуется с наблюдением за модулем упругости конструкции дорожных одежд экспериментальных участков. В частности, за два года эксплуатации фактический общий модуль упругости дорожных одежд (153–330 МПа) значительно превысил его проектное значение (138 МПа).

Конструктивные слои дорожной одежды из цементоплакогрунтовой смеси либо устраивают методом смешения грунта с вяжущим материалом и водой непосредственно на дороге, либо приготавливают в стационарных смесителях.

6.7. Использование шлаков в сельском хозяйстве

В России имеются обширные площади земель с повышенной кислотностью. Такие почвы содержат мало питательных веществ, имеют плохие физические свойства и структуру, и поэтому малоплодородны даже при достаточном количестве влаги, а иногда и при внесении минеральных удобрений.

Известкование устраняет вредную для сельскохозяйственных растений кислотность почвы и обогащает ее кальцием, оказывает глубокое и многостороннее действие: уменьшает избыточную кислотность за счет нейтрализации почвы, значительно снижает содержание вредных для растений подвижных ионов алюминия. Почва становится более рыхлой, лучше удерживает влагу; повышается жизнедеятельность микроорганизмов, полезных для сельскохозяйственных растений.

На кислых почвах без известкования применение других удобрений малоэффективно, они оказывают даже отрицательное воздействие. Основным материалом для известкования кислых почв являются молотые известняк и доломит. В ряде районов страны ощущается острый дефицит в известковых удобрениях. Для покрытия его первостепенное значение приобретает использование шлаков черной металлургии, которые наряду с нейтрализующими основаниями содержат фосфор, серу, марганец, микроэлементы и могут рассматриваться как комплексное известковое удобрение. Как показали результаты исследований, внесение в почву шлака в количестве до 2,5 % благоприятно сказывается на росте и развитии сельскохозяйственных культур.

Для известкования почв применяются шлаки, у которых модуль основности $\left(\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3} \right)$ больше единицы и содержание $(\text{CaO} + \text{MgO})$ не менее 43 %.

В настоящее время для известкования используется мука, полученная при переработке сталеплавильных и ферросплавных шлаков высокой основности.

Основные мартеновские и конвертерные шлаки после магнитной сепарации содержат оксиды кальция (до 60 %), магния (до 12 %), марганца (до 12 %), кремния, алюминия, фосфора и другие вещества, необходимые для развития растений.

Ценность шлаков по сравнению с известью в значительной степени повышается за счет наличия ряда микроэлементов. Как правило, конвертерные шлаки содержат до 1,5 % P_2O [1], поэтому применение конвертерных и электросталеплавильных шлаков оказывается более эффективным, чем известняка или мартеновского шлака.

Наибольшую ценность представляют конвертерные и мартеновские шлаки с повышенным содержанием P_2O_5 , которые следует рассматривать как комплексное удобрение, содержащее кроме CaO и P_2O_5 оксиды Fe , Mn , Mg . В отличие от суперфосфата фосфатшлак не гигроскопичен и не связывается почвой в малодоступное для растений состояние. Фосфатшлаки не требуют сопутствующего известкования, как фосфоритная мука. Обогащая почву фосфором, они одновременно выполняют функции известковых удобрений, нейтрализуя кислые почвы. Многочисленные испытания показали, что эффективность шлаков как фосфорного удобрения приближается к действию простого суперфосфата. Фосфатшлаки, не только ценные, но и дешевые удобрения. Себестоимость производства их на металлургических заводах в 3–5 раз ниже суперфосфата.

Высокоосновные самораспадающиеся ферросплавные шлаки, например от производства малоуглеродистого феррохрома,

содержат более 50 % CaO, до 10 % MgO и являются также эффективным удобрением.

С точки зрения химического состава, а именно по содержанию CaO + MgO в пересчете на CaCO₃ + MgCO₃, доменные шлаки почти не уступают известняковой муке и мартеновским шлакам.

Использование доменных шлаков в качестве известьесодержащих удобрений известно давно. В настоящее время за рубежом накоплен значительный материал, положительно характеризующий их влияние на свойства и повышение урожая растений.

Так как известкование является долгодействующим мероприятием, положительное влияние извести на урожай начинает ослабевать только через 10–15 лет. За этот срок крупные зерна успевают разложиться. Поэтому допускается наличие крупных фракций в известковых удобрениях, что, естественно, снижает их себестоимость.

Производство гранулированных шлаков осуществляется на большинстве заводов страны на установках бассейнового или гидрожелобного типа за пределами доменного цеха. Гранулированный шлак, получаемый на таких установках, отличается повышенным содержанием частиц размером 1 мм, а также наличием частиц 2,9–10,0 мм. У шлака, полученного на припечных установках, содержание фракции 1 мм составляет только 15–30 %; фракции 1,6–2,5 мм – 5–10 %, а фракции более 2,5 мм – до 2 % [1].

Мелкодисперсный пористый гранулированный шлак, полученный по новой технологии, выгодно отличается от шлаковой и известковой муки тем, что этот материал не пылит, не подвергается слеживанию, может вноситься в почву как в зимних, так и в летних условиях. Кроме того, себестоимость 1 т гранулированного шлака гораздо ниже себестоимости 1 т известковой муки и особенно муки из конвертерного и мартеновского шлака.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования шлака как микроудобрения.

6.8. Применение шлаков в ювелирно-поделочной и декоративной отрасли

Некоторые разновидности стекол, содержащиеся в шлаках, обладают определенными эстетическими качествами, что позволяет использовать их в качестве ювелирно-поделочного и декоративного материала.

При ревизии стекловатых шлаков металлургического производства С.С. Потапову с коллегами [1] удалось индивидуализировать три камня и оценить их декоративные и технологические свойства как потенциального ювелирного сырья.

Опалесцит – стекловатый камень от голубого до светло-синего цвета, часто с постепенными цветовыми переходами и белыми минеральными (диопсидовыми) прожилками и сферолитами. Это металлургит из шлаковых отвалов Саткинского завода. Камень проявляет эффект опалесценции (изменение на ярком солнечном или искусственном свете голубой окраски камня на светящийся изнутри оранжево-желтый цвет), за что и получил свое название.

Стеклоагат – стекловатый шлак концентрического или линейного полосчато-зонального строения (как у природного агата), обусловленного чередованием темно-бурых до черных полос с белыми, бежевыми, или бледно-розоватыми, либо с цветowymi полосчатыми переходами от голубого к синему стеклу, нередко с проявлением плейчатости. Образование стеклоагата реализуется не только в шлаках Саткинского завода, но и в побочных продуктах производства черных металлов на других заводах. Так, под торговым названием «искусственный агат» подобные камни екатеринбургские мастера используют в качестве ювелирных вставок.

Индигофорстерит – частично раскристаллизованный камень из игольчатых и перистых кристаллов форстерита, собранных в пакеты и пучки, в матрице силикатного стекла, являющийся шлаком производства феррохрома на ряде заводов Челябинской и Свердловской областей. Окраска индигофорстерита от голубой до густо-синей – индигово-синей, за что и получил название. При вращении изготовленных из камня кабошонов под разными углами к источнику света отдельные пакеты игольчатых кристаллов то просветляются, то темнеют, проявляя оптический эффект типа иризации.

Таким образом, шлаковые отвалы металлургического производства могут являться поставщиками нетрадиционного ювелирно-поделочного и декоративного сырья. Опалесцит, стеклоагат и индигофорстерит по своим декоративным качествам относятся к группе ювелирно-поделочных камней II порядка, в которую, например, входят агат, родонит, обсидиан. Их можно использовать для изготовления вставок в виде кабошонов в броши, кольца, браслеты, серьги и другие ювелирно-художественные изделия [1].

* * *

Большое разнообразие вариантов использования шлака свидетельствует о том, что он является ценным технологическим сырьем, из которого можно получать различные по назначению строительные материалы. Однако не следует забывать, что шлак может содержать вредные химические соединения, которые могут быть подвижны и мигрировать в окружающую среду. Вследствии этого все промышленные изделия, содержащие шлак, должны проходить исследования на экологичность. Неконтролируемое использование шлаков приводит к химическому загрязнению природных объектов, контактирующих с изделиями на основе шлаков.

Список литературы

1. Потапов С.С., Лютоев В.П. Отвалы шлаков металлургического производства как потенциальные источники техногенного ювелирно-поделочного и декоративного сырья // Типоморфные минералы и минеральные ассоциации; индикаторы масштабности природных и техногенных месторождений и качества руд: матер. Всеросс. науч. конф. Годичное собрание РМО. – Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2008. – С. 128–130.
2. Проект «Магма», безотходная переработка шлаков в потрландцемент. – Челябинск, 2003.
3. Переработка шлаков и безотходная технология в металлургии / Панфилов М.И.[и др.]. – М.: Металлургия, 1987. – С. 63–105, 217–218.
4. Строительный рынок России, строительные материалы. URL: <http://www.vserinki.ru/stroika>

7. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ ПРЕДПРИЯТИЙ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

В соответствии со стратегией развития металлургической отрасли до 2015 г. приоритетом в области охраны окружающей среды и рационального природопользования является улучшение экологических характеристик действующих производств путем:

- внедрения экологически безопасных технологий в основное и попутные производства;
- снижения выхода отходов и удельных выбросов вредных веществ в воздушный и водный бассейны;
- совершенствования стационарных пылеулавливающих установок и водоочистных сооружений с использованием для этой цели новых технологических средств и материалов;
- повышения объемов и эффективности переработки отходов производства, включая создание и отработку экономически приемлемых технологий;
- создания автоматизированных систем контроля за состоянием окружающей среды.

Кроме того, нельзя забывать, что металлургический комплекс является поставщиком парниковых газов в атмосферу, а ратификация Россией Киотского протокола предусматривает в качестве необходимого условия динамичное ужесточение предельных значений выбросов парниковых газов и активизацию всей природоохранной деятельности предприятий комплекса. Поэтому при планировании стратегического развития предприятия необходимо учитывать будущие расходы на природоохранные мероприятия.

Для металлургии ресурсосбережение – это, в первую очередь, использование металлолома как источника исходного сы-

рья. Это позволяет исключить негативное воздействие на окружающую среду за счет исчезновения технологической цепочки руда – обогатительная фабрика – чугуна. Нет выбросов при добыче руды, ее обогащении, выплавке чугуна. Экономятся железная руда, кокс, газ и другие компоненты. Отходы металлургии полностью используются в качестве вторичных источников строительного сырья.

Такое применение металлолома позволяет снизить объемы образования отходов, уменьшить ненормированные сбросы, выбросы в окружающую среду, заменить дефицитные компоненты вторичными ресурсами и доступным сырьем, уменьшить расход важного компонента – питьевой воды.

В рамках этой концепции необходимо решить вопрос, связанный с уменьшением негативного влияния существующих отвалов твердых отходов металлургического производства. Старые отвалы размещаются на неподготовленных площадках и являются источниками загрязнения окружающей среды. Для предотвращения негативного влияния старых отвалов можно использовать геохимические барьеры.

7.1. Создание природоохранных технологий на основе искусственных геохимических барьеров

В процессе техногенного рассеивания химических элементов происходит формирование техногенных геохимических аномалий. В основе их формирования лежит разработанное А.И. Перельманом учение о геохимических барьерах, которые все чаще используются для охраны окружающей среды.

Термином «геохимические барьеры» А.И. Перельман в 1961 г. предложил называть такие участки зоны гипергенеза, в которых на коротком расстоянии происходит резкая смена условий миграции, что приводит к концентрации химических элементов.

На участках земной поверхности, где техногенные процессы преобладают над природными, описаны техногенные барьеры [1, 2, 3, 4].

Согласно А.И. Перельману техногенный геохимический барьер – это участок, где происходит резкое уменьшение интенсивности техногенной миграции и, как следствие, концентрирование элементов и соединений. В ряде случаев техногенные барьеры создаются целенаправленно на пути движения техногенных потоков для локализации загрязнения. Отличительной особенностью техногенных барьеров является возможность аккумуляции техногенных веществ, не встречающихся в природных условиях, таких как, нефтепродукты, полиароматические углеводороды, пестициды и др. Концентрации веществ, имеющих природные аналоги, на техногенных барьерах в ряде случаев значительно выше, чем на природных участках.

Накопленный опыт показывает, что среди всего разнообразия техногенных геохимических барьеров, применяемых для решения экологических проблем, можно выделить разновидности, в которых стихийно или целенаправленно используются естественные барьерные свойства природной среды и искусственные, созданные по специальным технологиям. В ряде случаев техногенные геохимические барьеры могут создаваться на основе использования обоих указанных принципов (рис. 7.1).

Барьеры, использующие естественные свойства природной среды. В ходе хозяйственной деятельности человека нередко происходит неконтрольное загрязнение окружающей среды. В ряде случаев особенности почв, грунтов, поверхностных и подземных вод, рельефа и т.п. являются причиной формирования геохимических барьеров на пути миграции загрязнителей. В этом случае можно говорить о стихийно образовавшихся барьерах. Наиболее распространенными барьерами являются почвы и глинистые грунты, задерживающие многие виды загрязнителей, карбонатные породы и присущие им воды, выполняющие роль щелочного геохимического барьера.

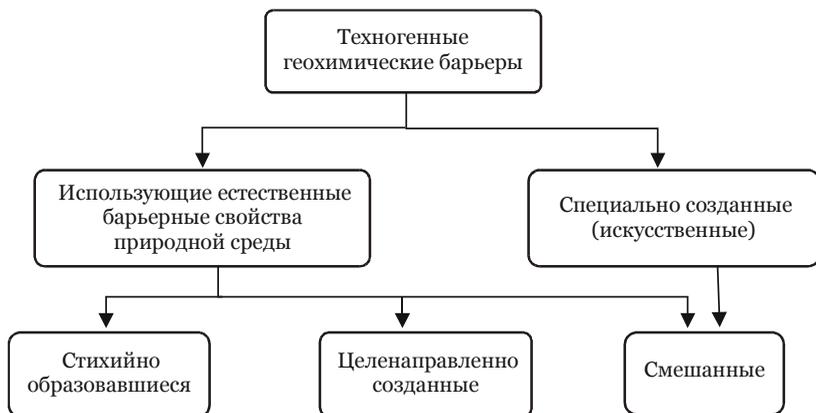


Рис. 7.1. Разновидности техногенных геохимических барьеров, используемых для охраны окружающей среды [5]

Барьерные свойства природной среды могут целенаправленно использоваться для снижения интенсивности миграции загрязнителей. Для этого существуют специальные технологии и приемы [6, 7].

Стихийно образовавшиеся геохимические барьеры на пути загрязнителей. Известны случаи нейтрализации кислых растворов при взаимодействии с карбонатными породами; при этом возникает стихийный щелочной барьер.

Естественные геохимические барьеры имеют большое значение при аварийных разливах нефтепродуктов. Среди природных геохимических сорбционных барьеров, ограничивающих миграцию нефтяных углеводородов, наиболее важную роль играют органо-сорбционные барьеры в органогенных и гумусовых горизонтах почв, что определяет преимущественно приповерхностную аккумуляцию углеводородов. На них оседает основная масса загрязнителей. Такие горизонты практически не пропускают органические загрязнители.

Целенаправленное использование барьерных свойств природной среды. В последние годы для охраны окружающей среды от загрязнения все более широкое применение находят

идеи использования защитного потенциала самой среды [8]. Основной трудностью для их реализации является отсутствие научно-методической и законодательной базы.

Количественная характеристика защитных свойств природной среды (емкость барьера, проницаемость, период действия и др.) требует специальных полевых и лабораторных исследований, а также сложных расчетов. Следует отметить, что емкость и способность к концентрации элементов природными объектами представляет значительную величину и в ряде случаев может во много раз превышать объем поступающих в окружающую среду загрязнителей.

Искусственные геохимические барьеры. Техногенные геохимические барьеры могут специально создаваться для решения различных задач, таких как охрана окружающей среды, обогащение полезных ископаемых, инженерная защита территории и т.д. Такие барьеры предлагается называть искусственными. Для создания искусственных барьеров разрабатываются специальные технологии. В качестве материалов, используемых для создания барьеров, применяются различные материалы и вещества в зависимости от специфики барьеров и экономической целесообразности (рис. 7.2).



Рис. 7.2. Материалы, используемые для создания искусственных геохимических барьеров [5]

Природные материалы широко используются для создания сорбционных (глины, суглинки, торф и т.д.), щелочных (карбонаты) и других барьеров. Преимуществом использования природных веществ является их широкое распространение, снижающее транспортные расходы, и относительно низкая стоимость добычи.

Перспективным направлением является использование для создания барьеров отходов производства. При этом наряду с их низкой стоимостью решается другая экологическая задача – утилизация отходов. Такой опыт был использован для нейтрализации кислых шахтных вод на территории Кизеловского бассейна отходами содового производства [9].

В качестве примера использования геохимических барьеров в природоохранных мероприятиях, предпринятых на производстве черной металлургии, можно привести создание комплексного экрана для защиты подземных вод в районе размещения шламов газоочистки Пашийского металлургического цементного завода, расположенного на западном склоне Среднего Урала, на территории Пермского края [10, 11, 12].

Сырьем для выплавки титанистых чугунов служат бокситы и кокс, а также отходы металлообработки в виде металлической стружки. Технология сбора отходов газоочистки при выплавке чугунов предусматривает улавливание грубых частиц на колошниках. Мелкая пыль поступает далее в систему трубопроводов, где происходит гидравлическая очистка газов. Именно эта вода с частицами золы (пульпа) поступает в емкости-отстойники, находящиеся на территории завода. Содержание твердой фазы составляет около 5–10 %. В емкости пульпа осветляется, и вода используется многократно до тех пор, пока не происходит накопления твердого материала, и тогда повторное использование осветленной воды становится невозможным. В процессе многократной перекачки воды и неоднократного контакта раствора с новыми порциями высокодисперсной и химически активной

зола концентрация водорастворимых веществ в жидкой фазе, в том числе вредных и токсичных, увеличивается и достигает высоких значений к концу цикла. Содержание жидкой фазы составляет не менее 90 %.

В минералогическом составе твердой фазы пульпы рентгеноструктурным анализом обнаружено большое количество искусственных соединений, из которых в процентном отношении преобладает гидросульфат натрия водный. Определены также кальция-алюминия оксихлорид десятиводный, оксид кальция-железа, калий-железо сернокислый, кальций-алюминий гидроксилфосфат водный и гидроксилкарбонат недиагностируемого металла. Из минералов хорошо диагностируется гипс. В небольших количествах присутствуют кварц, диаспор и кальцит (табл. 7.1).

Таблица 7.1

**Минералогический состав твердой фазы пульпы
Пашийского металлургическо-цементного завода**

Минерал	Формула	Качественная оценка содержания
Кальцит	CaCO_3	Мало
Диаспор	$\text{AlO}(\text{OH})$	Мало
Кварц	SiO_2	Мало
Гипс	CaSO_4	Есть
Искусственные соединения	$\text{M}(\text{CO}_3) \cdot \text{OH}$	Есть
Искусственные соединения	$\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Есть
Искусственные соединения	$\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$	Есть
Искусственные соединения	CaFe_2O_4	Есть
Искусственные соединения	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Есть
Искусственные соединения	$\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Много

Общий химический анализ жидкой фазы пульпы показал ее высокую минерализацию (34–42 г/л) и щелочную реакцию среды (рН 8,9–9,4). Среди анионов в составе пульпы преобла-

дают гидрокарбонатный (до 18,2 г/л) и карбонатный (до 5,2 г/л) ионы, а также хлорид-ион (до 7,8 г/л). Из определяемых катионов отмечается низкое содержание ионов кальция и магния при значительном содержании ионов натрия и калия (до 14 г/л). Сухой остаток, полученный опытным путем, на 10,2 г/л превышает значение сухого остатка, рассчитанного по результатам общего химического анализа. Это говорит о высоком содержании в пульпе компонентов, не определяемых общим анализом (табл. 7.2).

Таблица 7.2

Макрокомпонентный состав жидкой фазы пульпы, мг/л

Проба	CO ₃ '	HCO ₃ '	Cl'	SO ₄ '	Ca''	Mg''	Na'	K'	pH	Минерализация
1	5161	18183	3630	1201	271	6	13413		8,9	41865
2	4200	7015	7810	284	25	137	3700	10998	9,4	34169

Исследования микрокомпонентного состава пульпы проводились на атомно-абсорбционных спектрофотометрах ААС-3, Hitachi Z8000, Perkin Elmer. Часть проб анализировалась методом атомного анализа на приборе с индуктивно связанной плазмой (ICP). Исследования показали, что пульпа наиболее концентрирована в конце цикла накопления в промежуточном отстойнике. В конечной пульпе обнаружено превышение ПДК (для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [13]) по 15 микрокомпонентам. Наиболее значительно превышают нормативы концентрация бериллия, цинка, свинца, селена, кадмия, мышьяка, лития, меди. В составе пульпы возможны значительные вариации в концентрации элементов, достигающие 2–3 порядков, которые зависят от состава исходного сырья, накопления в процессе оборота вод, а также технологических особенностей производства (табл. 7.3).

Микрокомпонентный состав жидкой фазы пульпы*, мг/л

Номер пробы	Li	Be	B	Ti	V	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Pb
VIII**	–	4,530			0,384	0,190	4,520	1,560	3,720	994,000	10,100	2,650	2,030	0,243	11,950
X**									33,000	330,000				0,132	8,420
XII**									0,310	465,000				0,107	4,000
СМ2***	2,028	<0,005	5,730	0,220	0,104	0,072	0,875	0,437	2,393	460,300	0,005	0,008	0,173	0,0263	4,542
ПДК	0,030	0,0002	0,500	0,100	0,100	0,100	0,300	0,100	1,000	1,000	0,050	0,010	0,250	0,001	0,030

Примечания: * – в таблицу включены элементы, превышающие ПДК; ** – метод ААС; *** – метод ИСР.

Для оценки общего содержания органического вещества в стоках было выполнено определение химической потребности кислорода. Ее значение составило 820–960 мг/л, что указывает на присутствие большого количества органики. В составе органических веществ обнаружены предельные углеводороды высоких фракций, ароматические углеводороды и их оксипроизводные (полифенолы). Растворенные органические вещества при щелочной реакции среды образуют устойчивые комплексы с тяжелыми металлами.

Состав твердой фазы пульпы и потенциальная миграционная способность ее компонентов изучались с помощью атомно-эмиссионного спектрального анализа. Исследовались различные образцы золы, обработанные водой и 0,05 HCl.

Отдельно исследовался состав сырья для выплавки чугунов. Бокситы являются источником бериллия. Бериллий в значительных количествах переходит в золу. В щелочных условиях он эффективно экстрагируется из золы гидросмыва в жидкую фазу.

Исследование состава пульпы показало мобильность химического состава жидкой фазы и ее неравновесность с твердыми фазами. При сохранении в образце контакта с ограниченной массой твердых фаз пульпы наблюдается изменение концентраций в растворе ряда элементов.

Характеристика участка складирования. Пульпа из емкости-накопителя вывозится в шламохранилище, расположенное в приводораздельной части рек Вижая и Пашийки (бассейн р. Чусовой). Распространение загрязнения во многом обусловлено особенностями геолого-гидрогеологических условий участка складирования.

Схематический геолого-гидрогеологический разрез участка приведен на рис 7.3. Коренные породы представлены верхнедевонскими трещиноватыми закарстованными известняками с неровной поверхностью кровли. Мощность отложений составляет более 100 м. Верхнедевонские породы перекрыты толщей делювиальных, аллювиальных и лимнических неоген-четвертичных

отложений, представленных глиной и суглинками со щебнем, галькой и валунами. Мощность покровных отложений на водораздельных участках достигает 20–30 м.

Рассматриваемая территория относится к Чусовскому району карбонатного карста [14]. Карстопроявления здесь приурочены к эрозионным формам, зонам тектонических нарушений, контактам карбонатных и некарстующихся пород. Для района характерны исчезающие реки и суходолы, воронки, родники и пещеры.

Основной водоносный горизонт приурочен к трещиноватым и закарстованным известнякам верхнего девона. Наиболее проницаемая зона находится в верхней части толщи (до 40–60 м), ниже трещиноватость и закарстованность быстро затухают и водопроницаемость пород невелика. Трещинно-карстовые воды находятся в прямой гидравлической связи с рекой Пашийкой и в большинстве случаев имеют свободную поверхность. Горизонт трещинно-карстовых вод на участке складирования имеет уклон в сторону р. Пашийки.

Величина уклона примерно соответствует уклону дна долины и ориентировочно составляет 0,01. Разгрузка происходит в р. Пашийку через аллювиальные отложения и в виде родников.

Складирование отходов Пашийского металлургическо-цементного завода осуществляется в старые отработанные алмазные карьеры. Дно старого карьера представляет собой практически вскрытую кровлю коренных трещиноватых известняков, частично прикрытую глинистыми отложениями мощностью до 2 м. Местами девонские известняки выходят на поверхность днища. Вдоль западного борта карьера проходит тектонический разрыв, что привело к повышенной трещиноватости и водопроницаемости известняков на этом участке. Все это обуславливает плохую защищенность трещинно-карстовых вод от загрязнения с поверхности на участке складирования отходов.

Влияние шламохранилища на окружающую среду. Инфильтрация жидкой составляющей пульпы в коренные породы

приводит к загрязнению горизонта трещинно-карстовых вод. Влияние шламохранилища на подземные воды исследовалось в зоне разгрузки трещинно-карстовых вод в р. Пашийку. Гидрохимическое опробование было проведено в четырех наблюдательных скважинах и двух родниках, выходящих из известняков. В качестве фона был принят состав воды родника, разгружающегося из этих же отложений в р. Пашийку вне зоны влияния шламохранилища.

Подземные воды в зоне влияния шламохранилища имеют повышенную по сравнению с фоновой минерализацию – 0,6–1,0 г/л. Показателем загрязнения является увеличение в подземных водах участка разгрузки загрязненных подземных вод содержания хлоридов в 90 раз и сульфатов в 3 раза (табл. 7.4).

Таблица 7.4

**Макрокомпонентный состав подземных вод в районе
шламохранилища и фонового родника, в мг/л**

Проба	НСО ₃ '	SO ₄ "	Cl'	Ca"	Mg"	Na' + K'	pH	Минерализация
Родник 3 (фон)	18	43	4	9	2	15	6,45	93
Родник 1	220	106	268	106	36	54	7,27	845
Скв. 1	232	135	360	228	38	52	6,95	1045
Скв. 2	232	67	172	126	27	35	7,20	659
Скв. 3	268	115	121	124	24	46	7,16	701
Скв. 4	220	82	113	125	21	13	7,10	581

В микрокомпонентном составе подземных вод обнаружены повышенное по сравнению с фоновыми содержание титана (1,0–1,7 мг/л), марганца (0,2–0,3 мг/л), меди (0,2 мг/л), цинка (0,5–0,7 мг/л), стронция (2,9–3,4 мг/л). Содержание титана в 10–17 раз, а марганца – в 2–3 раза превышают ПДК. Содержание органики в загрязненных подземных водах, рассчитанное по ХПК [15], составляет 50–59 мг/л, что в 2 раза выше нормы и в 5 раз выше, чем в роднике вне зоны влияния шламохранилища.

Разгрузка загрязненных подземных вод в р. Пашийку, несмотря на многократное разбавление, изменяет состав воды в реке. Опробование реки проводилось с учетом результатов выполненной предварительно речной термометрии, позволяющей выделить участки относительно концентрированной разгрузки подземных вод. На этих участках отобраны гидрохимические пробы. Содержание в речной воде большинства микрокомпонентов, источником которых является шламохранилище, на участке разгрузки загрязненных подземных вод и ниже по течению увеличивается по сравнению с фоновым. Однако только концентрация титана в 1,3 превышает ПДК. Химическая потребность кислорода на участке разгрузки загрязненных подземных вод и ниже увеличивается по сравнению с фоновым более чем в 2 раза и составляет 17,5 мг/л, что незначительно превышает ПДК. Содержание органических соединений, рассчитанное по ХПК [15], составляет 13 мг/л.

Для защиты подземных и поверхностных вод от загрязнения на новом участке складирования отходов предложено создание в основании шламохранилища искусственного экрана, способного поглотить загрязнители, присутствующие в инфильтрате. Анализ результатов исследования состава отходов и загрязненных подземных и поверхностных вод показал, что в качестве потенциальных загрязнителей должны рассматриваться следующие элементы: Cu, Cd, Pb, Zn, Ni, Mo, As, Ti, Be. Концентрация этих элементов в жидкой фазе отходов значительно превышает ПДК.

Исследования для разработки конструкции экрана. Выбор материала для создания экрана осуществлялся на основании серии опытов с изучением свойств местных глинистых грунтов, различных природных и искусственных реагентов и их комбинаций.

В качестве материала для создания противофильтрационного сорбирующего экрана предполагалось использовать делювиальную глину, необходимые запасы которой разведаны в районе шламохранилища. Исследование гранулометрического со-

става глины показало ее высокую дисперсность. Так, содержание глинистых частиц ($<0,001$ мм) составило 20 %, частиц мелкой пыли (0,005–0,001 мм) – 22,9 %. Изучение минерального состава глины проводилось с помощью рентгеноструктурного, силикатного и карбонатного анализов. Рентгеноструктурный анализ выявил следующий состав наиболее дисперсной части исследуемой глины: гидрослюда – 2,8 %, каолинит – 2,5 %, микроклин – 3,1 %, смешаннослойные минералы – 10,2 %, кварц – 80 %. Присутствуют также в незначительных количествах альбит, хлорит и гетит. Особенностью глины является значительное гипергенное изменение алюмосиликатного материала, в первую очередь глинистых минералов. Выражается это в очень плохой их окристаллизованности, высокой дисперсности, частичной аморфизации и, как следствие, весьма низкой степени совершенства структуры. Преобладают в составе глинистой фракции смешаннослойные минералы, образование которых связано в основном с измельчением и выщелачиванием гидрослуд, разрушением хлорита. Поэтому состав смешаннослойных неодинаков, разбухающие слои в их структуре могут чередоваться и со слюдоподобными, и с хлоритовыми, но преобладающими являются разбухающие. Продуктом разрушения и окисления хлорита является, вероятнее всего, и гетит, а также небольшое количество бесструктурных окислов железа. Имеющийся опыт изучения поглощающих свойств глин в отношении тяжелых металлов позволяет говорить о том, что состав данной глины свидетельствует о ее потенциально высокой сорбционной способности [16].

Поглощающие свойства глины изучались на модельных растворах сульфатных солей Cd, Zn, Cu и Pb (основные загрязнители). Растертая навеска глины помещалась в колбу и заливалась определенным объемом раствора известной концентрации. После взаимодействия с глиной в течение суток измерялась остаточная концентрация раствора. По разнице в содержании металла до опыта и после него определялась емкость поглощения глины (N) в отношении данного металла (табл. 7.5).

**Емкости поглощения глины по Cd, Zn, Cu, Pb в экспериментах с модельными растворами
(соотношение глины и раствора 1 : 200)**

Cd			Zn			Cu			Pb		
Конц. исходная	Конц. остаточная	N, мг/г	Конц. исходная	Конц. остаточная	N, мг/г	Конц. исходная	Конц. остаточная	N, мг/г	Конц. исходная	Конц. остаточная	N, мг/г
12,6	1,3	2,1	25,6	5,6	4,0	27,0	6,7	4,1	17,1	0	>3
37,0	4,2	6,6	51,5	20,0	6,3	53,0	22,7	6,1	41,3	0	>8
74,7	16,8	11,5	103,0	61,0	8,4	110,5	70,0	8,1	84,8	6,8	15,5

Предварительное исследование поглощающих свойств выбранной глины на модельных растворах показало ее вполне удовлетворительную способность поглощать тяжелые металлы.

Однако проведение экспериментов с жидкой фазой пульпы в статических и динамических условиях не дало положительно-го эффекта. Практически значимого поглощения Pb, Zn, Cu, Cd глиной не наблюдалось. Высокая минерализация жидкой фазы пульпы и большое количество растворенного органического вещества исключают возможность применения поглотительного экрана, состоящего только из глины. В первую очередь это связано с образованием органометаллических комплексов, препятствующих поглощению металлов глиной.

Этот факт определил необходимость проведения ряда серий статических экспериментов по выведению из раствора тяжелых металлов с помощью химических и минеральных добавок. В качестве добавок использовались гипс, торф, гель гуминовой кислоты, суперфосфат, известь, шлак, пиритовые огарки (FeS), сульфид натрия, сульфат железа, активированный уголь и их различные комбинации. Были предприняты попытки разрушения органических комплексов с помощью ультрафиолетового облучения, аэрированием, окислением сильными окислителями – перекисью водорода, персульфатом калия, диоксидом марганца. Ввиду положительных результатов статических опытов по связыванию закомплексованных металлов на активированном угле (поглощение комплексов меди до 80 %, свинца – до 77 %, цинка – до 58 % и кадмия – до 30 %) и моносulfиде железа (поглощение Cu – до 80–90 %, Pb – до 70–80 %, Zn – до 100 % и Cd – до 20–30 %) основными элементами экрана могли бы быть: железистая глина, моносulfид железа FeS (пиритовые огарки) и активированный уголь.

Однако такой экран не решает полностью проблемы защиты подземных вод от оксианионов As, Se, V, Mo, Ti, Be и, частично, Zn из-за общей высокой солевой концентрации пульпы

и ее высокой щелочности. С другой стороны, известным хорошим адсорбентом для оксианионов является торф. На основании данных статических экспериментов был сделан вывод о хороших поглощающих свойствах порошка FeS, однако при другом, неадсорбционном механизме связывания металлов в сульфиды при растворении FeS были основания ожидать увеличения реакционной способности поверхности FeS в фильтрационных условиях, если предотвратить отравление («запечатывание») поверхности гидроокислами Fe(II). Гуматы торфа являются хорошим растворителем железа. Поэтому было решено отказаться от использования активированного угля как адсорбента и напрямую связывать металлы в малорастворимые сульфиды на реакционном барьере с помощью FeS.

При постановке серий динамических опытов учитывалась проектная фильтрационная нагрузка на основание шламохранилища, где должен быть сформирован экран. Результаты опытов показывают, что ряд основных загрязнителей, представленный Zn, Cu, Pb, Cd, As, выводится практически полностью до уровней концентрации, не превышающих их ПДК. Динамика иммобилизации принципиально отличается от сорбционной и отвечает реакции растворения FeS в щелочной восстановительной среде. Обычно при сорбционном захвате концентрации в фильтрате минимальны в первых пробах. На экране данного типа эффективный захват и связывание металлов в сульфиды осуществляется после растворения части FeS и достижения стационарной концентрации иона S^{2-} , близкой к равновесной. В таком процессе важно обеспечить реакционную доступность поверхности FeS для последующих порций фильтрата на длительный срок эксплуатации шламохранилища. Эти функции и выполняет торф. В щелочной среде гуматы торфа достаточно растворимы и обеспечивают не только растворение железа в количествах 0,5–1,0 мг-экв/л (и соответственно, 0,5–1,0 мг-экв/л ионов HS^- и S^{2-}), но и сохранение в экране восстановительных условий, препятствующих

окислению Fe(II) до Fe(III) и сульфидной серы. Устойчивость сульфидов в торфах в анаэробных условиях – хорошо известный факт. Даже такие склонные к окислению фазы, как троилит (FeS), гидротроилит ($\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и пирит (FeS_2) – обычные минералы торфов при сохранении восстановительных условий.

Результаты исследований показали, что при инфильтрации атмосферных осадков через толщу незаконсервированного шлама концентрация загрязнителей будет оставаться на уровне фоновой. Химическое связывание большинства отмеченных токсикантов на барьере-экране заведомо обеспечивается растворением FeS в течение сотен лет.

Особым моментом является рассмотрение поведения железа. Искусственный геохимический барьер данного состава не экранирует миграции железа в подземные воды. Однако ожелезнение известняков при инфильтрации болотных торфяных вод, содержащих гуматы железа, – обычное природное явление. Образование аутигенных пленок гидроокислов железа требует лишь перехода от восстановительной обстановки торфяных болот к условиям достаточной аэрации. Закарстованные известняки, находящиеся в основании шламохранилища, отличаются промывным режимом, т.е. соответствуют окислительным условиям. Эти условия гарантируют окисление растворенного Fe(II), переход положительно заряженных (в условиях карбонатного равновесия в известняках) коллоидных мицелл $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в немиграционное состояние при окклюзии отрицательной поверхностью выщелоченных известняков. Образующиеся аморфные осадки $\text{Fe}(\text{OH})_3$ являются мощным дополнительным адсорбентом для Hg и оксианионов As, Se, Ti, V, Mo и анионных комплексов Be, Zn.

Конструкция экрана. Решение проблемы защиты подземных вод предлагается осуществить путем создания в основании шламохранилища многослойного комплексного экрана. Рекомендуемый экран включает три слоя (рис. 7.3):

– нижний слой представляет собой глинистый экран мощностью не менее 20 см. Этот слой должен быть спланирован, выровнен, укатан и иметь горизонтальную верхнюю поверхность. Для создания этого слоя может быть использована местная делювиальная глина, запасы которой в достаточном количестве имеются в непосредственной близости. Фильтрационные окна при укладке данного слоя исключаются;

– средний слой экрана, выполняющий основную функцию перехвата загрязнителей в жидкой фазе пульпы, создается из смеси FeS и торфа в соотношении 13 : 3 т соответственно. Достаточная мощность этого слоя – при укладке 10 см. В качестве компонентов для создания слоя необходимо использовать FeS или пиритные огарки с наименьшим количеством металлического железа и преобладанием фракции менее 0,1 мм. В качестве второго компонента слоя рекомендуется использовать нормальное верховой торф болотно-озерного генезиса средне-разложившийся. Перед укладкой и укаткой компоненты слоя должны быть равномерно перемешаны;

– верхний слой целесообразно создать из глин с добавкой гипса (до 10–15 %) мощностью 10 см. Верхний слой должен быть уплотнен и иметь горизонтальную поверхность.

Роль верхнего и нижнего слоев глины в структуре экрана заключается в уменьшении фильтрационной нагрузки и рассредоточении ее на всю площадь шламохранилища и в консервации промежуточного слоя FeS и торфа для создания в нем анаэробных восстановительных условий.

Меньшая мощность верхнего слоя глин обеспечивает фильтрационную задержку растворов в слое торф+FeS. Это способствует распространению жидкой фазы пульпы по гигроскопическим влажным торфам на значительную часть территории шламохранилища, организованного как единая карта, даже при локальном сбросе отходов.

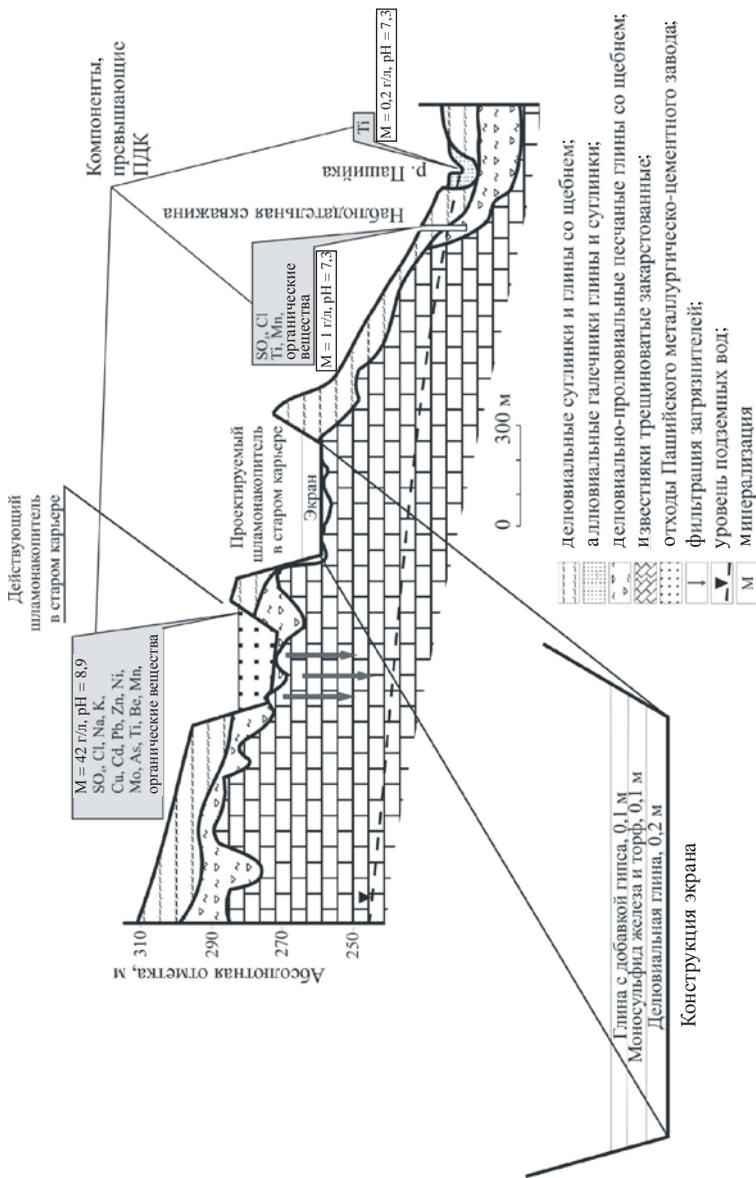


Рис. 7.3. Разрез участка складирования и конструкция защитного экрана

Для уменьшения щелочности фильтрующейся пульпы целесообразно ввести в верхний, перекрывающий слой глины гипс в количестве до 10–15 % либо загипсованные глины. В соответствии с результатами статических опытов это позволяет снизить рН пульпы до 7,4–7,5 и легче реализовать образование карбоната кальция, т.е. связать значительную часть карбонатной щелочности пульпы в твердую фазу. Снижение рН до нейтральных значений будет способствовать гидролизу и осаждению оксианионов тяжелых металлов.

Предложенная конструкция экрана после согласования с природоохранными органами вошла в проект нового шламоохранилища, строительство которого в настоящее время закончено.

7.2. Стратегия устойчивого развития черной металлургии как инструмент снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду

Общая стратегия устойчивого развития была сформулирована в докладе «Всемирная стратегия охраны окружающей среды» (1980), представленном Международным союзом охраны природы и природных ресурсов. В этом докладе развитие определяется как «модификация биосферы и использование людских, финансовых и возобновляемых и невозобновляемых природных ресурсов для удовлетворения потребностей людей и улучшения «качества жизни».

Однако в наибольшей степени внимание мирового сообщества было привлечено к понятию «устойчивое развитие» только после публикации доклада «Наше общее будущее» (1987).

На рубеже 80–90-х гг. термин «устойчивое развитие» стал чрезвычайно распространенным.

Известен ряд определений устойчивого развития, различающихся в деталях. В общем виде устойчивое развитие можно представить следующим образом: потребление природных ре-

сурсов не должно превышать возможностей продуктивности и регенерации экосистем; объемы выбросов, сбросов и не утилизируемых отходов, размещаемых в окружающей среде, не должны превысить ее ассимиляционных возможностей; использование невозобновляемых ресурсов возможно в объемах, которые компенсируются воспроизводством и ростом потребления возобновляемых ресурсов, замещающих невозобновляемые, развитие должно исключать неблагоприятные экологические последствия для нынешнего и будущих поколений; должно быть обеспечено соблюдение интересов будущих поколений.

В широком смысле устойчивое развитие можно трактовать как процесс, обозначающий новый тип функционирования цивилизации, основанной на радикальных изменениях ее исторически сложившихся параметров – экономических, социальных, экологических, культурологических и др.

Экономический аспект. Хозяйственная деятельность цивилизации должна быть ориентирована не на повышение потребления ресурсного потенциала биосферы, а на его рационализацию. Экономическое выживание цивилизации предполагает не рост масштабов деятельности материального характера, а акцент на интенсификации ее интеллектуального потенциала (научные разработки, информационные системы и др.); поддержание созданного человеком материального, человеческого (в том числе информационного и культурного) и природного капитала.

Социальный аспект. Эффективность функционирования демократических и политических механизмов, их взаимосвязь должны создать предпосылки для преодоления разрыва в уровнях дохода между различными группами и слоями населения, для повышения качества жизни. Использование ресурсов должно быть направлено на обеспечение равноправия людей и социальной справедливости. Приоритет отдается качественному совершенствованию, ценовой политике, предусматривающей полное покрытие затрат на производство продукции, включая социальные. Достижение устойчивого социального развития возможно

только в условиях социального партнерства. Наиболее важными формами социального капитала должны считаться социальное благополучие, развитие культуры. Этот социальный капитал должен возобновляться и служить культурным наследием.

Экологический аспект. Принятие любого решения, связанного с антропогенной деятельностью, предполагает учет актуальных и потенциальных социально-экологических последствий на всех уровнях. Благополучие людей обеспечивается сохранением источников сырья и окружающей среды как места сброса загрязнений. Уровень выбросов и сбросов не должен превышать ассимиляционную способность природы, а скорость использования невозобновляемых ресурсов должна соответствовать их возмещению за счет замены возобновляемыми компонентами.

Культурологический аспект. Речь идет о необходимости изменения традиционных стереотипов производства и потребления. Современное производство и потребление должны отвечать современным представлениям о статусе человека и общества в динамике мировых процессов.

Прогностический аспект. Эффективность принятия решений значительно повышается, если не только принимать во внимание ближне- и среднесрочные перспективы, но и оценивать возможность экстраполяции современных процессов в долгосрочном плане.

Очевидно, что переход к устойчивому развитию должен осуществляться на разных уровнях.

1. Индивидуальный уровень. Деградационные изменения окружающей среды являются результатом деятельности людей. Изменение индивидуального сознания и характера деятельности конкретного человека – одна из реальных предпосылок выхода на уровень устойчивого развития. Любая стратегия общечеловеческого масштаба может осуществиться только в том случае, если целевые ориентиры будут учитывать интересы отдельной личности, индивидуальные особенности населения. Необходимо повышение статуса экологического образования и просвещения

на всех ступенях от школы до вуза. Цивилизованное общество должно подготавливать как материальные, так и духовные предпосылки для возможного изменения стиля жизни, направленности и ориентации стремлений и потребностей индивида.

2. Локальный уровень. Все более отчетливо проявляется следующая тенденция: несмотря на реальные трудности и противоречия, целенаправленные экологические капиталовложения (совершенствование технологий, создание замкнутых систем и т.п.) способствуют росту эффективности деятельности предприятия. Это происходит за счет экономии энергетических и материальных ресурсов, повышения конкурентоспособности продукции, увеличения рабочих мест. «Экологическое предпринимательство» становится в условиях развитой экономики перспективной отраслью мирового хозяйства. Более того, объем услуг, предоставляемых фирмами, специализирующимися на ресурсосберегающих и экологически замкнутых технологиях, постоянно возрастает.

3. Национальный и глобальный уровень. Становится очевидным, что адекватное преодоление социально-экологических противоречий национального масштаба требует выхода на международный уровень. Для эффективной разработки долгосрочной стратегии развития цивилизации необходимо создание международного механизма управления.

Прежние мировые тенденции можно охарактеризовать как неустойчивое развитие, т.е. развитие общества, сопровождающееся социально-экологическими катаклизмами как локально-регионального, так и глобального масштабов.

С точки зрения Д. Медоуза и Дж. Форрестера, избежать экологического коллапса современная цивилизация может лишь перейдя от «экспоненциального роста» к «состоянию глобального динамического равновесия» («нулевой рост»).

При решении задачи преодоления противоречий между ограниченностью природно-ресурсного потенциала биосферы и ростом мирового населения в большинстве развитых стран все

более отчетливо выявляется тенденция, связанная с попыткой рационализации потребностей (стремление к потреблению низкокалорийной пищи, престижность использования экологичной техники и др.).

Сложнее обстоит дело с рационализацией потребностей развивающихся стран, уровень потребления которых и сейчас на несколько порядков ниже нормы. Противоречие может быть снято путем выхода на соответствующий регионально-мировой оптимум потребления. Меньшая часть мирового населения, проживающего в развитом мире, потребляет большую часть общемирового ресурсного потенциала. Поэтому провозглашается идея справедливого распределения мировых природных ресурсов (принцип межгосударственной социальной справедливости). Речь может идти о создании регулирующего механизма, обеспечивающего потребление ресурсов в соответствии с демографическим фактором. Реализация этого принципа должна стимулировать рационализацию деятельности и стремление к оптимизации потребностей развитых стран, а также создать реальные возможности для удовлетворения основных потребностей развивающегося мира.

В рамках стратегии устойчивого развития реализуется принцип соблюдения общих интересов. В его основе лежит идея о том, что любая деятельность человека оказывает влияние на других. С этой точки зрения влияние производственной деятельности охватывает международную сферу. Также в рамках концепции устойчивого развития ставится задача не только обеспечения всего спектра интересов и потребностей современного поколения. Цивилизация не должна решать свои потребности за счет будущих поколений, неся долю ответственности за сохранение исторически сложившейся среды обитания человека в процессе расширения деятельности. Иначе говоря, должен реализовываться принцип межпоколенческой справедливости, т.е. производственно-хозяйственная и социокультурная деятельность нынешних поколений должна приобрести такие ори-

ентиры, опираясь на которые грядущие поколения получают возможность пользоваться в необходимом объеме природно-ресурсным потенциалом.

Основными признаками устойчивого развития являются: переход от экстенсивного характера развития к интенсивному при соблюдении условий качественного роста и динамичного развития; учет социально-экономических аспектов производственной, иной хозяйственной деятельности на индивидуальном, локальном, региональном, национальном и глобальном уровнях; рост экологического сознания, позволяющего обеспечить разумное поведение человека как ноосферной личности – члена общества в его взаимодействии с биосферой.

К концу XX в. человечество практически исчерпало возможности экстенсивного роста, породившего многолетние экономические и экологические проблемы – истощение природных ресурсов и загрязнение окружающей среды (обезлесивание, опустынивание, эрозию земель, загрязнение и деградацию основных объектов окружающей среды на всех уровнях – от локального до глобального). Население в результате этого стало страдать от экозависимых патологий, ухудшились санитарные условия жизни.

Анализ возможных путей развития позволяет сделать вывод о том, что устойчивое развитие является безальтернативным путем выхода из создавшегося социально-экономического и экологического кризиса.

Переход к устойчивому развитию должен происходить в условиях сохранения и восстановления нарушенных экосистем и биосферы в целом за счет ограничения роста ресурсоемких элементов ВВП и постоянной ориентации на сохранение природно-ресурсного потенциала с учетом интересов будущих поколений. При этом важным является создание нового отношения к природе как к нравственной проблеме. Новая экологическая мораль должна стать достоянием широких масс населения,

а рациональное природопользование должно быть социальным контекстом экологии.

Используя основные приемы данной концепции, в черной металлургии возможно изменить процесс, снижая негативное влияние на окружающую среду путем:

- модернизации производства (изменения технологии, совершенствования оборудования, менеджмента производственных процессов предприятия);

- изменения входящих потоков в процесс (изменения сырья, внедрения энергосберегающих технологий, снижения потребления воды);

- совершенствования экодизайна продукции (на этапе проектирования нового продукта учитывать весь жизненный цикл – от этапа добычи сырья до момента утилизации продукта в окружающей среде; при этом можно еще до выпуска продукта уменьшить вредное воздействие, которое будет оказывать продукт, проектируя также этап его утилизации; модификации продукта);

- распространения передового опыта (повышения квалификации персонала, совершенствования системы менеджмента на предприятии, сертификации, лицензирования деятельности);

- рециклинга вторичных продуктов (вторичного использования, минимизации отходов).

* * *

На сегодняшний день на предприятиях черной металлургии в России по-прежнему используются старые технологии, при которых образуются многотоннажные отходы шлаков.

Исходя из основных принципов устойчивого развития главными направлениями в изменении технологического цикла предприятий данной отрасли являются:

- экономический аспект: интенсификация производства не за счет растущих масштабов производства, а за счет интеллектуального потенциала (научные разработки, информационные

системы и др.). Внедрение новых технологий более полного использования потенциала сырья позволит сократить количество требуемой руды и увеличить выход продукта;

- социальный аспект: приоритет качественного совершенствования продукции перед количественным ростом; ценовая политика, предусматривающая полное покрытие затрат на производство продукции, включая социальные;

- экологический аспект: учет потенциальных экологических последствий на всех уровнях производства. Необходимо не только принимать во внимание ближние и среднесрочные перспективы, но и оценивать возможность экстраполяции процессов, образования отходов на предприятиях черной металлургии в долгосрочном плане. Развитие черной металлургии напрямую зависит от наличия сырья – необходимых ресурсов; поэтому природопользование должно учитывать ответственность за наличие ресурсов у будущих поколений. Цены на продукцию должны формироваться с учетом затрат в течение всего жизненного цикла продукта, в том числе затрат на переработку и утилизацию отходов, образующихся в результате производства и потребления продукции (halls-технологии). И также важно не образовывать такое количество отходов, которое окружающая среда не сможет ассимилировать самостоятельно;

- культурологический аспект: изменение представлений о стандартном производстве на предприятиях черной металлургии, уход от стереотипов; развитие экологического мышления персонала предприятий, экологического дизайна продукции предприятия; внедрение систем экологического менеджмента, сертификации продукции и лицензирования деятельности на предприятиях, приоритетности партнерства с организациями, учитывающими экологические принципы производства;

- прогностический аспект: планирование внедрения новых технологий, проведения природоохранных мероприятий, направленных на снижение воздействия на окружающую среду; рассмот-

рение возможностей снижения экологических платежей предприятия за счет внедрения ресурсосберегающих технологий и т.д.

Использование принципов концепции устойчивого развития, внедрение инструментов экологического менеджмента на предприятии, сертификации продукции, лицензирование деятельности – все это дает огромный потенциал для развития металлургической отрасли, улучшения ее экологического имиджа, для снижения ее воздействия на окружающую среду и здоровье человека.

Список литературы

1. Алексеенко В.А. Эколого-геохимические изменения в биосфере. Развитие, оценка. – М.: Логос, 2006. – 518 с.

2. Касимов Н.С., Борисенко Е.Н. Становление и развитие учения о геохимических барьерах; под ред. чл.-корр. РАН Н.С. Касимова и проф. А.Е. Воробьева // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза. – М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 2002. – С. 6–37.

3. Леонова Г.А., Бычинский В.А. Физико-химическая модель очистки сточных вод на искусственных щелочных геохимических барьерах // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза: тез. докл. междунар. симпоз. – М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 1999. – С. 311–314.

4. Лесин Ю.В. Фильтры для очистки воды из крупнокусковых отходов угледобычи // Уголь. – 1986. – № 2. – С. 43–44.

5. Лукашев В.К. Геологические аспекты охраны окружающей среды / АН БССР, Ин-т геохимии и геофизики – Минск: Наука и техника, 1987. – 335 с.

6. Максимович Н.Г., Черемных Н.В., Хайрулина Е.А. Экологические последствия ликвидации Кизеловского угольного бассейна // Географический вестник. – 2006. – № 2. – С. 128–134.

7. Максимович Н.Г. Новые возможности защиты подземных конструкций от агрессивных сред // Промышленное и гражданское строительство, 2007. – № 10. – С. 45–46.

8. Максимович Н.Г. Очистка сточных вод россыпных месторождений с помощью механических геохимических барьеров // Горный журнал. – 2007. – № 4. – С. 77–78.

9. Патент на изобретение № 2293063. Способ нейтрализации кислых шахтных вод и установка для его осуществления / Максимович Н.Г., Басов В.Н., Холостов С.Б.; опубл. 10.02.07 № 4, Бюл. № 4. Изобретения Полезные модели. – С. 350:ил.

10. Максимович Н.Г., Сергеев В.И., Шимко Т.Г. Комплексный экран для защиты подземных вод в районе размещения шламов газоочистки // Экология и промышленность России. – 2006. – Декабрь. – С. 4–7.

11. Groundwater protection against pollution by heavy metals at waste disposal sites / Sergeev V.I., Shimko T.G., Kuleshova M.L., Maximovich N.G. // Wat. Sci. Tech. – 1996. – Vol. 34. – № 7–8. – P. 383–387.

12. Maximovich N.G., Kuleshova M.L., Shimko T.G. Complex screens to protect groundwater at sludge sites // Protection of groundwater from pollution and seawater intrusion. – Bari, 1999. – P. 14.

13. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды / под ред. Л.К. Исаева. – СПб.: Эколого-аналитический информационный центр «Союз», 1998. – 896 с.

14. Карст и пещеры Пермской области / Горбунова К.А., Андрейчук В.Н., Костарев В.П., Максимович Н.Г. – Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 1992. – 200 с.

15. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / под ред. А.Д. Семенова. – Л.: Гидрометиздат, 1977. – 542 с.

16. Защита подземных вод от загрязнения в районах проектируемых и действующих хвостохранилищ: сб. науч. тр. / под ред. В.И. Сергеева. – М.: Изд-во Изд-во Моск. гос. ун-та, 1992. – 168 с.

Научное издание

**Пугин Константин Георгиевич,
Вайсман Яков Иосифович,
Юшков Борис Семенович,
Максимович Николай Георгиевич**

**СНИЖЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ
ПРИ ОБРАЩЕНИИ СО ШЛАКАМИ
ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ**

Редактор и корректор *Б.Ю. Щетина*

Подписано в печать 01.09.2009. Формат 60×90/16.

Усл. печ. л. 19,75.

Тираж 500 экз. Заказ № 538/2009.

Издательство

Пермского государственного технического университета.

Адрес: 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, к. 113.

Тел. (342) 219-80-33.