

# ЭКОЛОГО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ УТИЛИЗАЦИИ ОТВАЛЬНЫХ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Э. Б. Хоботова, Ю. С. Калмыкова

*Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет,  
ул. Петровского, 25, Харьков, 61002 Украина  
e-mail: loves.1986@mail.ru, chemistry@khadi.kharkov.ua*

Поступило в редакцию 22 февраля 2012 г.

Исследован минералогический, элементный и оксидный составы гранулометрических фракций отвального доменного шлака. Определены морфологические особенности поверхности частиц разных фракций шлака. Показано наличие гидравлической активности шлака и возможность использования исследуемых отходов в качестве вяжущих материалов.

Металлургические, в частности, доменные шлаки по химическому составу приближаются к портландцементу. Проблема рационального использования этих дешевых продуктов в производстве вяжущих веществ давно привлекает ученых. В строительной отрасли утилизируются только охлаждаемые гранулированные шлаки. Применение отвальных доменных шлаков в производстве вяжущих материалов очень ограничено. Подобные шлаки требуют тщательного изучения для их эффективной и экономически выгодной утилизации в строительстве.

Доменные шлаки могут использоваться в производстве вяжущих материалов по двум основным направлениям: в качестве сырьевого компонента производства портландцементного клинкера; в производстве шлакопортландцемента (ШПЦ) путем совместного помола цементного клинкера и шлака. В первом случае минералы шлаков при спекании разлагаются до оксидов, поэтому целесообразность утилизации шлаков определяется их оксидным составом, который должен быть близок оксидному составу сырьевых компонентов (глины). Массовые доли оксидов элементов в шлаках, включая аморфное состояние веществ, можно рассчитать, исходя из химического элементного состава шлаков. По данным рентгенофазового анализа можно определить содержание оксидов в кристаллической части шлака.

Второе направление утилизации отвальных доменных шлаков в производстве ШПЦ предусматривает наличие гидравлически активных минералов. Используется гидравлический потенциал шлака, при этом его минералогический состав не изменяется. Гидравлические свойства шлака можно оценить исходя из минерального состава и с помощью системы модулей.

Ранее нами исследованы минералогический, элементный и оксидный составы отвальных доменных шлаков ПАО “Мариупольский металлургический комбинат имени Ильича” [1, 2], ОАО Днепровский металлургический комбинат им. Ф.Э. Дзержинского [3], охарактеризованы их гидравлические свойства и сделаны рекомендации по утилизации в производстве вяжущих веществ. Так как шлаки являются концентраторами естественных радионуклидов, изучены их радиационно-химические свойства [4], на основе которых разработан способ изготовления радиационно-безопасного ШПЦ [5, 6].

Целью работы являлась эколого-химическая оценка использования отвальных доменных шлаков в производстве вяжущих материалов на примере отвального шлака ПАО Алчевский металлургический комбинат (АМК).

**Таблица 1.** Результаты рентгенофазового анализа гранулометрических фракций отвального доменного шлака АМК

Фаза	Массовая доля минералов (%) фаз в гранулометрических					
	<0.63	0.63–1.25	1.25–2.5	2.5–5.0	5.0–10.0	>10
Геленит $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7$	27.3	32.3	32.1	32.6	34.2	31.8
Псевдоволластонит $\text{CaSiO}_3^a$	16.3	16.6	16.8	14.9	16.4	19.7
Ранкинит $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$	11.7	13.6	14.1	15.9	16.7	13.8
Бредигит $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8^a$	15.4	12.2	13.7	12.0	14.1	8.7
Окерманит $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7^a$	10.3	9.4	8.2	6.9	9.4	14.7
Кальцит $\text{CaCO}_3$	7.7	7.0	6.0	6.8	3.0	2.6
Микроклин $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	3.3	3.9	4.7	4.8	2.9	2.7
Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.8	2.9	2.9	3.5	1.6	3.8
Везувианит $\text{Ca}_{19.06}(\text{Al}_{8.82}\text{Mg}_{2.71}\text{Fe}_{1.45}\text{Ti}_{0.16})(\text{SiO}_4)_{10}$	–	–	–	1.6	0.8	1.1
Кварц $\text{SiO}_2$	6.1	2.3	1.6	1.2	0.9	1.1

<sup>a</sup> Гидравлически активные минералы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгенофазовый анализ [7] образцов доменного шлака АМК выполнен на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении с графитовым монохроматором. Полнопрофильные дифрактограммы измерены в интервале углов  $5 < 2\theta < 100^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$  и временем накопления 30 с. Первичный поиск фаз выполнен по картотеке PDF-1 [8], после сделан расчет рентгенограмм по методу Ритвельда с использованием программы FullProf [9].

Химический элементный состав шлаков определен методом электронно-зондового микроанализа (EPMA) на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LV с системой микрорентгеновского анализа INCA.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### Рентгенофазовый анализ образцов отвального доменного шлака АМК

Неполная кристаллизация минералов шлака подтверждается небольшой интенсивностью линий на всех дифрактограммах образцов, несмотря на длительное время экспозиции при проведении рентгенофазового анализа. Поиск по картотеке

PDF-1 выявил около 20 фаз, дающих подходящую дифракционную картину. Поэтому результаты этого поиска нуждались в подтверждении расчетами по методу Ритвельда, результаты которого приведены в табл. 1.

Основными фазами во всех образцах являются геленит, псевдоволластонит, ранкинит, бредигит и окерманит, содержание остальных фаз существенно меньше. Если учесть, что геленит и окерманит являются изоструктурными минералами, то можно утверждать, что эти минералы составляют около 40 масс. % в каждом из образцов.

Кальцит, содержание которого в мелких фракциях заметно больше, чем в крупных, является продуктом взаимодействия оксида кальция с атмосферным углекислым газом, или образуется при разрушении шлаковых минералов сложного состава (везувианита) в процессе старения и кристаллизации шлака.

Содержание гипса плохо коррелирует с результатами элементного анализа, который показал заметное количество серы в каждой из фракций шлака. Это несоответствие можно пояснить тем, что, видимо, в шлаке присутствует сульфат кальция как безводный, так и гидратированный, из которых устойчивой модифи-

**Таблица 2.** Результаты электронно-зондового микроанализа фракций отвального доменного шлака АМК

Элемент	Массовая доля (%) элемента во фракции, мм					
	<0.63	0.63–1.25	1.25–2.5	2.5–5.0	5.0–10.0	>10
Si	11.92	11.49	11.21	9.9–13.58	5.01–6.31	6.32–13.16
Ca	40.0	39.05	38.19	36.57–37.65	38.64–40.91	35.45–56.65
Al	1.96	2.25	1.77	2.35–2.64	0.90–1.32	0.58–2.65
Fe	0.46	0.86	0.68	0.27–0.36	0.30–0.34	0.37–3.17
S	4.30	4.38	5.74	2.41–7.41	9.37–12.57	1.12–2.83
Mg	1.55	1.81	1.50	1.47–2.91	0.66–0.87	1.26–2.06
K	0.265	0.29	0.40	0.56–0.72	0.29–0.38	0.20–0.58
Na	–	0.23	0.26	0.005–0.55	0.15–0.54	0.11–0.38
Mn	0.51	–	0.13	0.044–0.14	0–0.061	0.03–0.07
Ti	0.17	0.25	0.21	0.17–0.22	0–0.11	0.017–0.44
Cl	0.16	0.24	0.21	0.24–0.35	0–0.05	0.16–0.21
O	39.17	39.16	59.33	38.83–40.71	39.80–41.44	33.14–39.05

кацией является дигидрат, обнаруженный на дифрактограммах.

Переходные металлы третьей группы, выявленные элементным анализом, не обнаруживаются в виде отдельных фаз на рентгенограммах, поскольку они замещают магний или алюминий в бредигите, гелените и окерманите. Натрий, обнаруженный элементным анализом, может частично замещать кальций в кальцийсодержащих фазах и изоморфно замещать калий в микроклине. Природный микроклин обычно содержит некоторое количество натрия.

#### **Электронно-зондовый анализ образцов отвального доменного шлака АМК**

Согласно рентгеновским спектрам фракций шлака рассчитан их химический элементный состав, приведенный в табл. 2. Крупнодисперсные фракции имеют неоднородный состав, поэтому для них приведен разброс массовых долей элементов. Полученные результаты несколько расходятся с данными рентгенофазового анализа (табл. 1), а именно:

– элементный анализ дополнительно показал присутствие в отдельных фракциях шлака элементов натрия, марганца и титана;

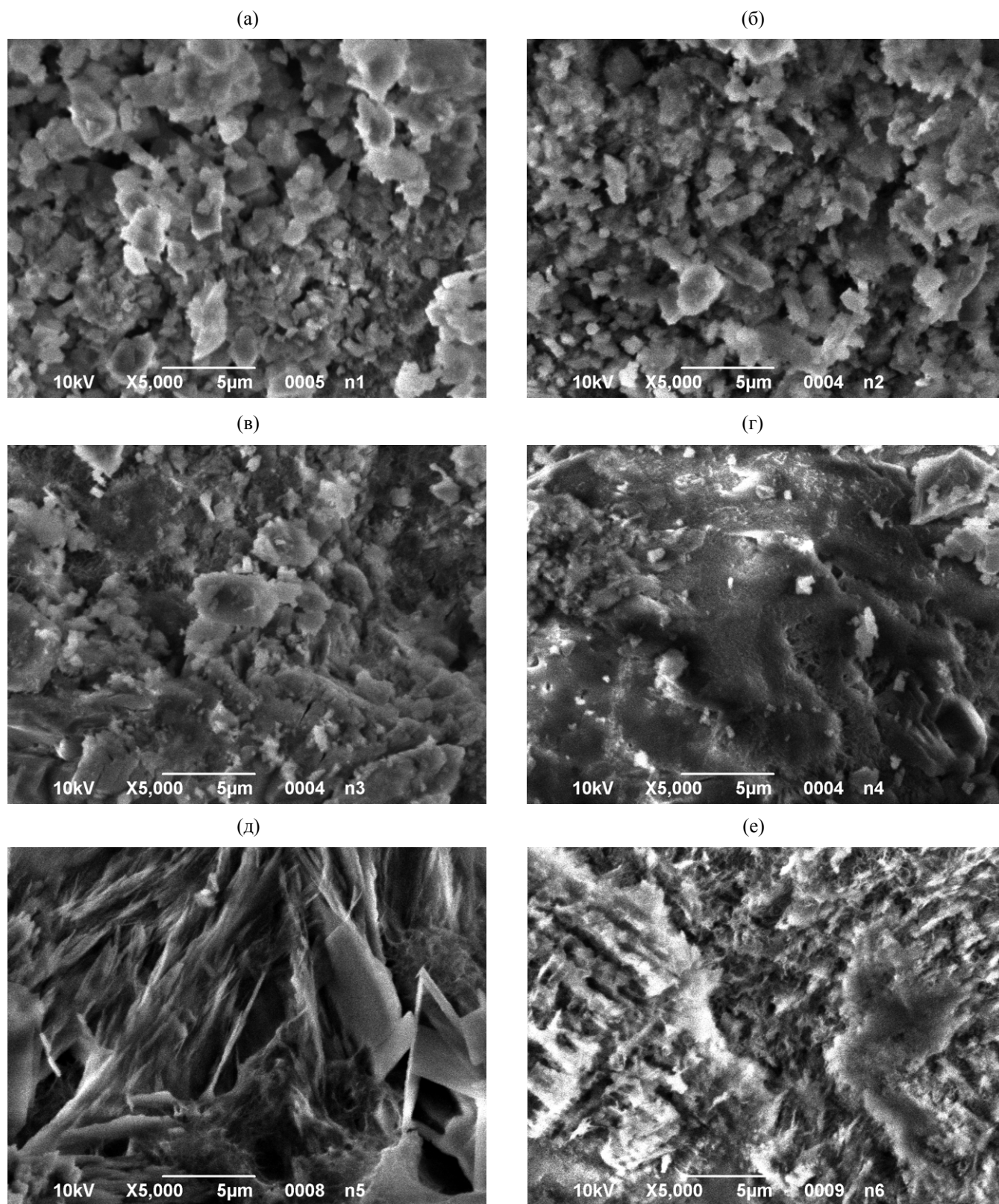
– хлор определяется во всех гранулометрических фракциях, однако не входит в состав кристаллических минералов;

– в результатах элементного анализа отсутствует фтор, зарегистрированный в минерале везувианите рентгенофазовым анализом;

– массовая доля серы во всех фракциях выше, чем ожидается по данным рентгенофазового анализа по минералу гипсу. Не прослеживается корреляция между содержанием гипса во фракциях шлака и массовым вкладом серы.

Можно предположить реализацию сорбционного механизма удерживания соединений некоторых элементов минералами шлака и присутствие веществ шлака в аморфном состоянии. Косвенно данное предположение подтверждается микрофотографиями поверхности частиц шлака (см. рисунок).

Отмечается высокая развитость и сорбционная активность поверхности частиц фракций, мм: <0.63; 0.63–1.25; 5.0–10.0 по отдельным химическим элементам. Для гранулометрической фракции 5.0–10.0 мм характерна игольчатая форма кристаллов поверхности, ей же соответствует наиболее высокое содержание хлора и серы (при минимальной массовой доле гипса).



**Рис. 1.** Микрофотографии поверхности частиц отвалного доменного шлака АМК гранулометрических фракций, мм: < 0.63 (а), (0.63–1.25) (б), (1.25–2.5) (в), (2.5–5.0) (г), (5.0–10.0) (д), > 10 (е);  $\times 5000$ .

Аморфное состояние веществ регистрируется на микрофотографиях фракций  $>1.25$  мм. Причем для крупной фракции  $>10$  мм вся поверхность покрыта тонкими короткими волокнами. Для данной фракции характерно повышенное содержание элементов Ti и Na.

### Оксидный состав отвального доменного шлака АМК

Охарактеризованы оксидные составы фракций шлака: кристаллического компонента – согласно минералогическому составу (табл. 1) и всей фракции в целом – согласно элементному составу (табл. 2). Оксидные составы и модульная классификация фракций шлака приведены в табл. 3, 4. Согласно данным табл. 3, 4 можно сделать вывод, что некоторые элементы находятся только в соединениях стеклообразного состояния. Они не входят в состав кристаллических минеральных соединений. Это относится к железу, сере, калию, натрию, марганцу, титану и хлору. Все другие элементы образуют соединения, находящиеся как в кристаллическом, так и в аморфном состоянии. Для всех фракций шлака массовая доля оксидов кремния и алюминия в кристаллическом состоянии выше, чем в аморфном, а оксидов кальция и магния – наоборот.

Содержание оксида алюминия увеличивается во фракции 5.0–10.0 мм в кристаллическом состоянии, и одновременно уменьшается его суммарный массовый вклад во всем шлаке, что свидетельствует о резком снижении содержания  $Al_2O_3$  в аморфной компоненте шлака.

Проведено сравнение суммарного оксидного состава шлака АМК с данными [10–13] для доменных шлаков других предприятий бывшего СССР. Массовая доля большинства оксидов элементов совпадает с таковой для шлаков доменных производств разных регионов. Исключением являются  $SiO_2$ , CaO и  $SO_3$ , массовые доли которых выше, чем для других доменных шлаков.

Для кристаллической составляющей шлака содержание  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , CaO и MgO находится в интервале соответствующих значений для различных доменных шлаков, немного занижено содержание MgO, отсутствуют оксиды  $SO_3$ ,  $Fe_2O_3$  и оксиды щелочных металлов.

### Отвальный доменный шлак АМК в качестве сырьевого компонента производства цементного клинкера

Суммарный оксидный состав шлака по основным элементам не соответствует среднему оксидному составу глин [11], используемых в производстве портландцемента. Однако, если опираться на ориентировочные требования к химическому составу глинистых пород для производства портландцемента [11], то можно прийти к выводу о неплохом соответствии оксидного состава шлака требованиям, предъявляемым к сырьевым глинистым компонентам. Согласно им, содержание CaO не ограничивается, массовый вклад MgO должен быть не более 5%,  $K_2O$  и  $Na_2O$  – не более 3–4%, массовая доля  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  должна обеспечивать получение необходимых значений коэффициентов насыщения (КН) и модулей: силикатного  $M_c$  и глиноземного  $M_{гг}$  в сырьевой смеси и в клинкере. Только по одному оксиду –  $SO_3$  – наблюдается превышение рекомендуемого массового вклада (1%).

Для кристаллической части шлака  $M_c$  практически всех фракций укладывается в узкий интервал рекомендуемых значений. Для общего оксидного состава гранулометрических фракций шлака значение  $M_c$  укладывается в широкий интервал значений. Величина  $M_{гг}$ , рассчитанная по данным элементного анализа, укладывается в широкий интервал значений  $M_{гг}$  для сырьевых компонентов. Коэффициенты насыщения КН высоки для фракций  $>5$  мм.

Доменный шлак АМК является основным, при этом модуль основности  $M_o > 1$ . С увеличением размера частиц фракций основность шлака возрастает. Кристаллическая часть является более кислой. Согласно литературным данным [12], основные доменные шлаки содержат 44–48% CaO, 35–38%  $SiO_2$  и 5–10%  $Al_2O_3$ . В рассматриваемом случае массовый вклад CaO завышен, а  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  – занижен.

Согласно величине коэффициента качества (КК), все фракции относятся к первому сорту шлаков. КК повышается для крупных фракций. В работе [14] классификация шлаков по сортам предусматривает определенные особенности химического состава, а именно содержание оксидов должно быть следующим, %:  $Al_2O_3 \geq 8.0$ ;  $MgO \leq 15.0$ ;  $TiO_2 \leq 2.0$ . В рассматриваемом шлаке нару-

**Таблица 3.** Массовая доля оксидов элементов во фракциях отвального доменного шлака АМК по результатам рентгенофазового анализа и их классификация по системе модулей

Оксид элемента	Массовая доля оксидов (%) во фракциях шлака (мм)					
	<0.63	0.63–1.25	1.25–2.5	2.5–5.0	5.0–10.0	>10
SiO <sub>2</sub>	37.45	34.55	34.64	33.01	34.78	35.26
CaO	45.03	45.84	46.08	45.39	46.91	45.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.76	12.73	12.80	13.01	13.25	12.32
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	–	–	–	–
SO <sub>3</sub>	–	–	–	–	–	–
MgO	1.51	1.38	1.21	1.01	1.38	2.16
Na <sub>2</sub> O	–	–	–	–	–	–
K <sub>2</sub> O	–	–	–	–	–	–
MnO	–	–	–	–	–	–
TiO <sub>2</sub>	–	–	–	–	–	–
Cl <sub>2</sub> O	–	–	–	–	–	–
Модуль	Значение модулей для фракций шлака					
$M_o = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} \geq 1.0 [10]$	0.97	1.0	1.0	1.01	1.01	0.99
$M_c = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$ <p>как сырье 1.8–3.3 [13], 2.62–7.11 [11], для глин 1.8–3.75 [11]; как компонент ШПЦ 1.7–3.5 [11]</p>	3.48	2.71	2.71	2.54	2.62	2.86
$M_a = \frac{Al_2O_3}{SiO_2}$ <p>как активные минеральные добавки 1 сорт <math>\geq 0.25</math>; 2 сорт <math>\geq 0.20</math> 3 сорт <math>\geq 0.12</math> [11]</p>	0.29	0.37	0.37	0.39	0.38	0.35
$M_{гидр} = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$ <p>1.7–2.4 [13]</p>	0.93	0.97	0.97	0.99	0.98	0.95
$M_{гл} = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$ <p>как сырье 1.5–2.5 [13], 6.99–28.67 [11], для глин 1.6–4.1 [11]; как компонент ШПЦ 1.0–2.5 [11]</p>	–	–	–	–	–	–

Таблица 3. (Продолж.)

Оксид элемента	Массовая доля оксидов (%) во фракциях шлака (мм)					
	<0.63	0.63–1.25	1.25–2.5	2.5–5.0	5.0–10.0	>10
$KK = \frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2 + MnO}$ 1 сорт $\geq 1.65$ ; 2 сорт $\geq 1.45$ 3 сорт $\geq 1.20$ [14]	1.53	1.74	1.73	1.80	1.77	1.69
$KH = \frac{CaO - (1.65Al_2O_3 + 0.35Fe_2O_3)}{2.88SiO_2}$ как компонент ШПЦ 0.85–0.95 [11]	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.25
КН по Ли–Паркеру $KH = \frac{100CaO}{2.8SiO_2 + 1.18Al_2O_3 + 0.65Fe_2O_3}$ как сырье 85–100 [13]	38.3	40.7	41.1	42.1	41.5	39.7
КН по Кинду–Джангу $KH = \frac{CaO - (1.65Al_2O_3 + 0.35Fe_2O_3 + 0.7SiO_2)}{1.8SiO_2}$ как сырье 0.92–0.95 [13]	0.01	0.007	0.007	0.009	0.007	–

Таблица 4. Массовая доля оксидов элементов во фракциях отвального доменного шлака АМК по данным микрорентгеновского (элементного) анализа и их классификация по системе модулей

Оксид элемента	Массовая доля оксидов (%) во фракциях шлака (мм)					
	<0.63	0.63–1.25	1.25–2.5	2.5–5.0	5.0–10.0	>10
SiO <sub>2</sub>	25.5	24.59	23.99	21.15–29.05	10.73–13.51	13.51–28.15
CaO	55.97	54.64	53.43	51.17–52.68	54.07–57.24	49.6–79.26
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.70	4.24	3.35	4.43–4.98	1.69–2.49	1.1–5.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.66	1.23	0.98	0.38–0.52	0.43–0.49	0.52–4.54
SO <sub>3</sub>	10.73	10.93	14.34	6.01–18.5	23.39–31.39	2.8–7.07
MgO	2.57	3.0	2.48	2.44–4.82	1.09–1.44	2.09–3.41
Na <sub>2</sub> O	–	0.31	0.35	0.01–0.74	0.2–0.73	0.15–0.52
K <sub>2</sub> O	0.32	0.35	0.48	0.68–0.87	0.34–0.46	0.25–0.7
MnO	0.066	–	0.16	0.06–0.17	$\leq 0-0.079$	0.04–0.09
TiO <sub>2</sub>	0.28	0.42	0.07	0.28–0.36	$\leq 0.18$	0.03–0.73

Таблица 4. (Продолж.)

Оксид элемента	Массовая доля оксидов (%) во фракциях шлага (мм)					
	<0.63	0.63– 1.25	1.25– 2.5	2.5–5.0	5.0–10.0	>10
Cl <sub>2</sub> O	0.20	0.30	0.38	0.29–0.43	≤0.06	0.20–0.25
Модуль	Значение модулей для фракций шлага					
$M_o = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} \geq 1.0 [10]$	1.96	1.92	1.97	1.66–2.07	3.56–4.29	2.19–3.42
$M_c = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$						
как сырье 1.8–3.3 [13], 2.62–7.11 [11], для глин 1.8–3.75 [11]; как компонент ШПЦ 1.7–3.5 [11]	5.85	4.5	5.54	4.4–5.28	4.53–5.06	2.95–8.34
$M_a = \frac{Al_2O_3}{SiO_2}$						
как активные минеральные добавки 1 сорт ≥ 0.25; 2 сорт ≥ 0.20 3 сорт ≥ 0.12 [11]	0.15	0.17	0.14	0.17–0.21	0.16–0.18	0.08–0.18
$M_{гидр} = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$						
1.7–2.4 [13]	1.87	1.82	1.89	1.52–1.97	3.47–4.21	2.10–3.28
$M_{гл} = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$						
как сырье 1.5–2.5 [13], 6.99–28.67 [11], для глин 1.6–4.1 [11]; как компонент ШПЦ 1.0–2.5 [11]	5.6	3.45	3.42	9.58–11.66	3.93–5.08	1.1–2.12
$KK = \frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2 + MnO}$						
1 сорт ≥ 1.65 ; 2 сорт ≥ 1.45 3 сорт ≥ 1.20 [14]	2.43	2.52	2.45	2.14–2.74	4.5–5.3	3.1–3.9
$KH = \frac{CaO - (1.65Al_2O_3 + 0.35Fe_2O_3)}{2.88SiO_2}$						
как компонент ШПЦ 0.85–0.95 [11]	0.70	0.69	0.71	0.54–0.74	1.4–1.7	0.88–1.26
$KH = \frac{KH \text{ по Ли-Паркеру } CaO - (1.65Al_2O_3 + 0.35Fe_2O_3)}{2.88SiO_2}$						
как сырье 85–100 [13]	73.5	73.2	74.5	60.2–79.1	139.3–167.3	90.4–125.7
$KH = \frac{KH \text{ по Кинду-Джангу } CaO - (1.65Al_2O_3 + 0.35Fe_2O_3 + 0.7SiO_2)}{1.8SiO_2}$						
как сырье 0.92–0.95 [13]	0.45	0.44	0.46	0.29–0.49	1.15–1.45	0.63–1.01



шена рекомендация по глинозему. В работе [12] отмечено, что к активным отвальным доменным шлакам относятся шлаки, содержащие более 42% CaO, 4.5% SO<sub>3</sub> и менее 1% MnO. За исключением превышения массового вклада оксида SO<sub>3</sub>, для остальных компонентов содержание практически соответствует оптимальному.

Согласно классификации доменных шлаков по минеральному составу [10] исследуемый шлак относится ко второй наиболее распространенной группе “Шлаки, не содержащие алюминатов”, а именно мелилитовые. При обжиге шлака, заменяющего часть глинистого компонента сырьевой смеси, его гидравлические свойства практически теряют свое значение. Глинозем при обжиге выделится в чистом виде, в том числе и из гидравлически неактивных минералов, например, геленита. Окерманит разлагается на C<sub>2</sub>S и MgO·SiO<sub>2</sub> (или C<sub>2</sub>S, CaO и MgO) [15]. Щелочи K<sub>2</sub>O и Na<sub>2</sub>O при содержании <1%, как в рассматриваемом шлаке, не будут проявлять отрицательного действия. Щелочи вызывают благоприятные эффекты: ускоряют превращение кварца в реакционноспособные кристобалит и тридимит и повышают растворимость кремнезема. В этих условиях синтез различных кальциевых соединений в шламе протекает более энергично [15].

Отрицательное действие при обжиге шлако-содержащей сырьевой смеси может оказывать оксид SO<sub>3</sub>. В сырьевой смеси рекомендуется [11] использовать шлаки с массовым вкладом серного ангидрида не более 3.5%. При наблюдающемся превышении содержания SO<sub>3</sub> возможно ожидать образования серосодержащих соединений, наиболее стабильным из которых является сульфоалюминат кальция 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaSO<sub>4</sub>.

Использование доменного шлака вместо глинистого компонента сырьевой цементной смеси может сопровождаться некоторыми особенностями минералообразования при спекании. Выделяющиеся при кристаллизации шлакового стекла сложные двух- и трехкомпонентные минералы реагируют с известью медленнее, чем свободные оксиды. Данная особенность значительно сглаживается при температуре 1200–1300°C, а при 1450°C – практически исчезает [15].

Таким образом, по совокупности показателей оксидного состава и модулей отвального доменного шлака АМК можно рекомендовать его

использование в сырьевой смеси производства портландцементного клинкера при частичной замене глинистого компонента. Согласно величинам коэффициентов насыщения наиболее благоприятно использование фракций >5 мм.

#### **Отвальный доменный шлак АМК как компонент ШПЦ**

Сравнение оксидного состава фракций отвального шлака АМК с оксидным составом цементного клинкера [10, 11] показывает, что качественно шлак соответствует портландцементному клинкеру. В количественных соотношениях, за исключением SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, есть небольшие отклонения. Немного занижено содержание оксидов CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и превышен массовый вклад SO<sub>3</sub>.

Отвальный доменный шлак обладает определенной гидравлической активностью, что подтверждается соотношением массовых вкладов главных оксидов фракций и расчетом модулей (табл. 3, 4). Содержание кремнезема меньше суммарного содержания оксида кальция и глинозема. В подобном случае SiO<sub>2</sub> не тормозит процессы кристаллизации и гидратации соединений шлака. Оксид кальция полностью связан в минералы разной активности. Свободный CaO отсутствует.

Химический состав доменных шлаков как гидравлического компонента быстротвердеющих шлаковых цементов марок 400–500 чаще всего выражается как Mo = 0.95–1.2 и Mc = 1.1–2.0 [16]. Однако в зависимости от свойств применяемых руд и топлива, значения модулей у доменных шлаков могут колебаться в достаточно широком интервале: Mo = 0.65–1.3 и Mc = 1.2–7.0 [16] и 1.7–3.5 [11]. Изученные фракции шлака являются более основными, чем оптимально рекомендовано. По величине Mc фракции укладываются в самый широкий интервал значений.

Модуль активности, согласно устаревшей классификации по [11], соответствует 3 сорту основных шлаков как активных минеральных добавок с величиной Ma ≥ 0.12. Причем для кристаллической части шлака Ma существенно выше по всем фракциям и соответствует 1 сорту шлаков.

Величина гидравлического модуля M<sub>гидр</sub> хорошо укладывается в оптимальный интервал только для фракций шлака <5 мм. Гидравлическая активность кристаллической части шлака ниже, чем шлака в целом.

Глиноземный модуль всех фракций шлака очень высокий и выходит за верхнюю границу оптимального интервала за исключением фракции >10 мм.

Величина коэффициента насыщения КН соответствует оптимальным значениям для крупных фракций >5 мм. Насыщающая способность кристаллической части шлака существенно ниже.

Использование шлака как компонента ШПЦ, в конечном итоге, определяется гидравлической активностью его минералов. Для исследуемого шлака характерны минералы трех систем (табл. 1). К минералам системы  $\text{CaO-SiO}_2$  относятся ранкинит  $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ , бредигит  $\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  и псевдоволластонит  $\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ . Ранкинит – трехкальциевый дисиликат гидравлическими свойствами не обладает. В отличие от него бредигит и псевдоволластонит гидратируются и твердеют.

Геленит  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  относится к тройной системе  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Минерал не обладает вяжущими свойствами, снижает качество алюминатного цемента. Окерманит  $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$  относится к системе  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$ . является островным силикатом. Окерманит проявляет незначительную гидравлическую активность.

Согласно результатам рентгенофазового анализа фракция массовый вклад гидравлически активных минералов варьирует по фракциям от 33.7% до 43.1% (табл. 1). Низкодисперсная фракция >10 мм на 43.1% состоит из гидравлически активных минералов. Исходя из этого, в производстве шлакопортландцемента можно рекомендовать отвальный шлак АМК, причем более предпочтительной является утилизация фракций с размером частиц >5 мм.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Хоботова, Э.Б., Калмыкова, Ю.С., *Экология и промышленность*, 2011, № 1, С. 35.
2. Калмыкова, Ю.С., *Сб. научн. трудов XVIII*

*Междунар. научно-технич. конф. "Экологич. и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов"*, Харьков: УкрВОДГЕО, 2010, С. 73.

3. Калмыкова, Ю.С., Хоботова, Э.Б., Толмачев, С.Н., Уханева, М.И., *КАЗАНТИП-ЭКО-2011. Инновационные пути решения актуальных проблем базовых отраслей, экологии, энерго- и ресурсосбережения: Сб. трудов XIX Междунар. научно-практ. конф.*, Щелкино, 2011, Т. 2, Харьков: НТМТ, 2011, с. 339.
4. Хоботова, Е.Б., Уханьова, М.И., Калмыкова, Ю.С., *Экология и промышленность*, 2009, № 3, С. 49.
5. Уханева, М.И., Хоботова, Э.Б., Калмыкова, Ю.С., *Экология и промышленность*, 2010, № 2, С. 45.
6. Хоботова, Е.Б., Уханьова, М.И., Калмыкова, Ю.С., Пат. 41223 (2009), Украина.
7. Бокий, Г.Б., Порай-Кошиц, М.А., *Рентгеноструктурный анализ*, Москва: Изд-во МГУ, 1964, Т. 1.
8. *JCPDS PDF-1 File. International Committee for Diffraction Data*, release 1994, PA, USA.
9. Rodriguez-Carvajal, J., Roisnel, T., *FullProf.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction. Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography*, Newsletter No. 20 (May–August), 1998.
10. Перепелицын, В.А., *Основы технической минералогии и петрографии*, Москва: Недра, 1987.
11. *Справочник по производству цемента*, под ред. И.И. Холина, Москва: Госстройиздат, 1963.
12. Резниченко, П.Т., Чехов, А.П., *Охрана окружающей среды и использование отходов промышленности*, Днепропетровск: Промінь, 1979.
13. Кужварт, М., *Неметаллические полезные ископаемые*, Москва: Мир, 1986.
14. *ГОСТ 3476-74 "Шлаки доменные и электро-термофосфорные гранулированные для производства цементов"*.
15. Бутт, Ю.М., *Портландцементный клинкер*, Бутт, Ю.М., Тимашев, В.В., Москва: Стройиздат, 1967.
16. Будников, П.П., Значко-Яворский, И.Л., *Гранулированные доменные шлаки и шлаковые цементы*, Москва: Промстройиздат, 1953.

# Environmental and Disposal of Chemical Basis Dump Blast Furnace Slag in the Production of Binders

**E. B. Kobotova and Yu. S. Kalmykova**

*Kharkiv National Automobile and Highway University,  
ul. Petrovskogo 25, Kharkiv, 61002 Ukraine  
e-mail: loves.1986@mail.ru, chemistry@khadi.kharkov.ua*

**Abstract**—The mineralogical, elemental and oxide compositions of heap blast furnace slag granularities were researched. The surface morphological characteristic properties of particles of slag different fractions were studied. The slag hydraulicity and possibility of utilization of researched wasters as component of binder materials were shown.