

УДК 504.064.4:658.567.3

Э. Б. Хоботова, д-р хим. наук, проф., Ю. С. Калмыкова  
(ХНАДУ)

## ГИДРАВЛИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ОТВАЛЬНЫХ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ

*Приведены результаты исследований по определению гидравлической активности доменных шлаков при поглощении СаО и содержания несвязанной СаО. Определен минералогический, элементный и оксидный составы доменных шлаков. Выявлено варьирование гидравлической активности отвальных доменных шлаков различных металлургических комбинатов.*

**Ключевые слова:** производство портландцемента, вяжущие материалы, доменные шлаки.

В настоящее время в Украине наблюдается увеличение потребности в вяжущих материалах при недостатке кондиционного сырья для производства портландцементного клинкера. Прогресс в этой области зависит от темпов совершенствования технических свойств и методов производства уже известных и разработки новых вяжущих веществ. Одним из путей является определение ресурсной ценности и способов использования промышленных отходов в производстве вяжущих материалов. Наиболее широко при изготовлении портландцемента и шлакопортландцемента используются гранулированные доменные шлаки [1, 2]. Отвальные доменные шлаки практически не утилизируются как компонент вяжущих материалов. Однако их промышленное освоение в производстве вяжущих принципиально возможно и базируется на оценке сырьевой базы. Повышение активности шлаковых цементов, а следовательно, и марки бетона, должно основываться на оптимальном выборе минерального состава шлаков и определении их гидравлической активности.

**Цель работы** — определение гидравлической активности отвальных доменных шлаков ряда металлургических комбинатов Украины. Исследовано шесть образцов доменных шлаков металлургических предприятий: ОАО «Запорожсталь», ПАО Мариупольский металлургический комбинат имени Ильича (ММК), ОАО Днепропетровский металлургический комбинат им. Ф. Э. Дзержинского (ДМК), ПАО Алчевский металлургический комбинат (АМК), ОАО «Арселор-Миттал Кривой Рог». В работах [3, 4] авторами было показано,

что основными качественными и количественными критериями практической утилизации отвальных доменных шлаков в производстве вяжущих материалов являются: соотношение оксидов главных элементов, соответствие модульной классификации и величин коэффициентов качества и насыщения, наличие гидравлически активных минералов, радиационная безопасность получаемого продукта. Согласно этим критериям выбраны фракции доменных шлаков, которые можно считать перспективными для получения вяжущих веществ.

**Методологическая часть.** Гидравлическая активность доменных шлаков определена по количеству поглощенной извести  $\text{CaO}$  [5]. Измельченную навеску шлака массой 10 г выдерживали в 300 мл 5,83%-го раствора  $\text{CaO}$  с плотностью 1,0 г/см<sup>3</sup>. Концентрация  $\text{CaO}$  контролировалась во времени в процессе взаимодействия с образцами шлака титриметрическим методом 1 Н раствора  $\text{HCl}$ .

С целью определения содержания в шлаках несвязанной  $\text{CaO}$  получены водные вытяжки на основе дистиллированной воды ( $\text{pH} = 6,5$ ) и измельченных доменных шлаков при соотношении «шлак : вода» = = 10 г : 300 мл, выдерживание в течение 3 суток. Концентрация  $\text{CaO}$  в вытяжках определена титриметрическим методом 1 Н с использованием раствора  $\text{HCl}$ .

Минералогический состав шлаков, определенный методом рентгенофазового анализа [6] с поиском фаз по картотеке PDF-1 [7], включает следующие минералы: бредигит, окерманит, псевдоволластонит, ранкинит, геленит, кальцит, ольдгамит, микроклин, мусковит и др. [8, 9]. Из указанных минералов гидравлически активными являются три первых.

**Обсуждение результатов. Гидравлическая активность шлаков, определенная по поглощению  $\text{CaO}$ .** Экспериментальные результаты по поглощению  $\text{CaO}$  доменными шлаками представлены в табл. 1 (столбцы 4-7). Образцы отвальных доменных шлаков АМК, «Запорожсталь», ММК проявляют высокую гидравлическую активность, поглощение  $\text{CaO}$  увеличивается во времени. Наиболее эффективно поглощение  $\text{CaO}$  шлаком ММК. Для отвального и гранулированного шлака «АрселорМиттал» и отвального шлака ДМК наблюдается обратный процесс выщелачивания  $\text{CaO}$  из твердой фазы.

Причем растворение  $\text{CaO}$  из отвального доменного шлака «АрселорМиттал» наблюдается на протяжении всего времени контак-

*1. Гидравлическая активность доменных шлаков по поглощению СаО и содержанию несвязанной СаО*

№	Шлак, фракция	Массовая доля гидравлически активных минералов в шлаке, %	Величина поглощения СаО, мг/г, в течение времени контакта доменных шлаков с раствором Са(ОН) <sub>2</sub> , сут.			рН водной вытяжки из шлаков	Содержание СаО в шлаках, определенное по растворению в воде, мг/г
			3	7	14		
1	ДМК, средняя проба	28,5	209,5	-97,2	-162,0	11,18	31,09
2	«АрселорМиттал», гранулир., >10 мм	19,65	32,4	-64,7	-129,6	9,27	12,6
3	«АрселорМиттал», отвальн., средняя проба	43,6	-712,6	-1058,1	-1133,7	11,37	84,87
4	«Запорожсталь», >20 мм	42,0	183,5	226,7	359,5	10,72	13,44
5	ММК, 2,5-5,0 мм	33,7	227,5	345,5	377,9	10,71	9,24
6	АМК, >5 мм	43,1	248,3	262,4	334,7	10,99	16,81

**2. Содержание несвязанных щелочей в ШЩВ, полученных на основе СЩП и доменных шлаков (условия получения водной вытяжки: соотношение «ШЩВ : вода» = 10 г : 300 мл, длительность выдержки — 3 суток)**

№	ШЩВ на основе СЩП и фракции шлака	рН водной вытяжки из шлаков	Содержание СаО и Na <sub>2</sub> O в шлаках, определенное по растворению в воде, экв/г
1	ДМК, средняя проба	11,36	$3,0 \cdot 10^{-3}$
2	«АрселорМиттал», гранулир., >10 мм	11,2	$2,73 \cdot 10^{-3}$
3	«АрселорМиттал», отвальн., средняя проба	11,63	$6,81 \cdot 10^{-3}$
4	«Запорожсталь», > 20 мм	11,38	$3,72 \cdot 10^{-3}$
5	ММК, 2,5-5,0 мм	11,47	$2,7 \cdot 10^{-3}$
6	АМК, >5 мм	11,39	$3,48 \cdot 10^{-3}$

та шлаков с раствором. Гранулированный шлак «АрселорМиттал» и отвальный шлак ДМК в течение трех суток поглощают СаО, затем — выделяют ее. Данное явление может быть связано с избыточным содержанием несвязанной формы СаО в шлаках — свободной или входящей в минералы, реагирующие с водой. В основных плохо остекловываемых шлаках СаО может находиться в свободном состоянии и при воздействии воды отщепляться кристаллической частью шлака [10]. Гидролиз некоторых минералов приводит к отщеплению и выделению Са(ОН)<sub>2</sub> на определенных этапах взаимодействия молотых шлаков с водой и щелочными растворами [10]. Например, по данным рентгенофазового анализа фракция >10 мм гранулированного доменного шлака «АрселорМиттал» содержит 10% СаS, подвергающегося гидролизу с выделением Са(ОН)<sub>2</sub>; частично подвергается гидролизу растворенная доля минерала СаСО<sub>3</sub> (19%).

**Содержание несвязанной СаО в шлаках.** Согласно результатам, представленным в табл. 1 (столбец 9), из всех шлаков с различной интенсивностью растворяется СаО.

Исследованные фракции доменных шлаков можно расположить в ряд увеличения содержания в них несвязанной формы СаО:

**ММК < «АрселорМиттал», гранулир. < «Запорожсталь» <  
< АМК < ДМК < «АрселорМиттал», отвальн.**

Так как не прослеживается прямой корреляции между содержанием СаО и количеством гидравлически активных минералов в шлаках (табл. 1, столбец 3), отщепляющих СаО при гидратации, то можно сделать вывод, что в отвальных доменных шлаках ДМК и «АрселорМиттал» содержится наибольшее количество именно свободной СаО.

Высокое содержание несвязанной СаО не означает, что фракция шлака имеет большое значение модуля основности

$$M_o = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3},$$

так как при расчете  $M_o$  учитывается СаО,

входящая в минералы шлака кристаллического и аморфного состояния. Расчет модуля основности  $M_o$  [11, 12], проведенный по оксидным составам на основе данных микрорентгеновского анализа [13], дает следующий ряд увеличения значения  $M_o$  фракций шлаков:

$$\begin{aligned} & \text{«АрселорМиттал», отвальн. (1,33)} < \text{ДМК (1,69)} < \\ & < \text{«Запоржсталь» (1,99)} < \text{ММК (2,75)} < \text{АМК } (\approx 3,9) \approx \\ & \approx \text{«АрселорМиттал», гранулир. (} M_o \approx 4,0 \text{)}. \end{aligned}$$

Ряд  $M_o$  обращается по отношению к отвальным шлакам ДМК и «АрселорМиттал», которые включают большое количество несвязанной СаО и малое количество кристаллических и аморфных СаО-содержащих соединений по сравнению с другими шлаками.

Водные вытяжки из ШЩВ, полученных на основе фракций исследованных доменных шлаков и содощелочного плава (СЩП), имеют сильнощелочную реакцию (см. табл. 2), что обусловлено содержанием в ШЩВ несвязанной Са(ОН)<sub>2</sub>, непрореагировавшей NaOH и выделением щелочей при гидролизе минералов шлаков и их взаимопревращениях.

Большое остаточное содержание щелочи NaOH подтверждает ее основную роль как активатора процесса твердения ШЩВ без вхождения в состав минералов. Таким образом, суммарное содержание щелочей является косвенным показателем гидравлической активности ШЩВ. Согласно данным табл. 2, ШЩВ можно расположить в ряд увеличения суммарного содержания несвязанных щелочей:

$$\begin{aligned} & \text{ДМК} < \text{ММК} < \text{«АрселорМиттал» (гранулир.)} < \text{АМК} < \\ & < \text{«Запоржсталь»} < \text{«АрселорМиттал» (отвальн.)}. \end{aligned}$$

## Выводы

Исследованные доменные шлаки гидравлически активны, однако данное свойство проявляется по-разному. Высокое содержание несвязанной СаО обуславливает самостоятельные гидравлические свойства шлака, так как образующаяся при гидратации Са(ОН)<sub>2</sub> воздействует на стекловидную часть шлака как щелочной возбудитель.

1. Маяк Т. Н. Современные подходы к выбору направления утилизации отходов в производстве строительных материалов / Т. Н. Маяк // Строительство и техногенная безопасность. — 2004. — Вып. 9. — С. 132-134.
2. Стройматериалы из промышленных отходов / Т. Б. Арбузова [и др.]. — Самара: Кн. изд-во, 1993. — 96 с.
3. Хоботова Э. Б. Использование доменных шлаков в производстве портландцемента / Э. Б. Хоботова, Ю. С. Калмыкова, Е. А. Федоренко // Экология производства. — 2012. — № 7. — С. 61-66.
4. Хоботова Э. Б. Химико-экологическое обоснование утилизации доменных шлаков в производстве вяжущих материалов / Э. Б. Хоботова, Ю. С. Калмыкова, М. И. Игнатенко // «Modern trends of Scientific Thought Development»: materials digest of the XXIII International Scientific and Practical Conference and the I stage of Research Analytics Championship in medical sciences, pharmaceutical sciences and Earth sciences and the II stage of the Research Analytics Championship in the chemical sciences, 18-23 April 2012, London. — London, 2012. — P. 122-125.
5. ГОСТ 22688-77. Известь строительная. Методы испытаний. — М.: Изд-во стандартов, 1977. — 19 с.
6. Бокий Г. Б. Рентгеноструктурный анализ / Г. Б. Бокий, М. А. Порай-Кошиц // Т. 1. — М.: Изд-во МГУ, 1964. — 620 с.
7. JCPDS PDF-1 File [Electronic resource] // ICDD: The International Centre for Diffraction Data, release 1994. PA, USA. — Acces mode: <http://www.icdd.com/> — Title screen.
8. Уханева М. И. Минералогия отвального доменного шлака и возможности его использования в строительстве / М. И. Уханева, Э. Б. Хоботова, В. Н. Баумер // Проблемы охорони навкол. природного середовища та екол. Безпеки : зб. наук. пр. / УкрНДІЕП. — Х.: «Райдер», 2010. — Вып. XXXII. — С. 217-233.
9. Хоботова Э. Б. Отвальный доменный шлак как сырьевой компонент вяжущих веществ / Э. Б. Хоботова, Ю. С. Калмыкова // Экологія і промсть. — 2011. — № 1. — С. 35-40.

10. Будников П. П. Гранулированные доменные шлаки и шлаковые цементы / П. П. Будников, И. Л. Значко-Яворский. — М.: Промстройиздат, 1953. — 223 с.
11. Хоботова Э. Б. Аморфная составляющая отвального доменного шлака ОАО «Запорожсталь» / Э. Б. Хоботова, М. И. Уханева, Ю. С. Калмыкова // XIX Междунар. науч.-техн. конф. «Экологич. и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов» : сб. науч. тр. — Х.: УкрВОДГЕО, 2011. — С. 452-457.
12. Исследование радиоактивных свойств доменного шлака / Э. Б. Хоботова, М. И. Уханева, В. Н. Баумер, Ю. С. Калмыкова // Наук. пр. ДонНТУ. Сер. Хімія і хім. технологія. — Донецьк, 2009. — Вип. 13. — С. 118-127.
13. Juan Rodriguez-Carvajal. FullProf. 98 and WinPLOTR New Windows 95/NT Applications for Diffraction [Electronic resource] / Juan Rodriguez-Carvajal, Thierry Roisnel // EXTENDED SOFTWARE/METHODS DEVELOPMENT : International Union of Crystallography : Newsletter No. 20, Summer 1998. — P. 35-36. — Acces mode: [http://www.fkf.mpg.de/xray/CPD\\_Newsletter/cpd20.pdf](http://www.fkf.mpg.de/xray/CPD_Newsletter/cpd20.pdf) — Title screen. (Eng.)

#### **Хоботова Е. Б., Калмыкова Ю. С. ГІДРАВЛІЧНА АКТИВНІСТЬ ВІДВАЛЬНИХ ДОМЕННИХ ШЛАКІВ**

*Наведено результати з визначення гідравлічної активності доменних шлаків при поглинанні СаО і змісту незв'язаної СаО. Визначено мінералогічний, елементний і оксидний склади доменних шлаків. Виявлено варіювання гідравлічної активності відвальних доменних шлаків різних металургійних комбінатів.*

**Ключові слова:** *виробництво портландцементу, в'язучі матеріали, доменні шлаки.*

#### **Khobotova E., Kalmikova Ju. HYDRAULICALLY ACTIVE MOLD-BOARD BLAST FURNACE SLAG**

*The results for the definition of hydraulic activity of blast furnace slag in the absorption of CaO and CaO content unrelated. Defined mineralogical, elemental and oxide compositions of blast furnace slag. Revealed variation in hydraulic activity of blast furnace slag dump various smelters.*

**Key words:** *manufacture of Portland cement, adhesives, blast furnace slag.*