

В.И.Ларин, Э.Б.Хоботова, Ю.С.Калмыкова**ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОТВАЛЬНЫХ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ**

Установлен минералогический, элементный и оксидный состав отвальных доменных шлаков металлургических предприятий Украины. Изучены морфологические особенности поверхности частиц шлаков. Высокая гидравлическая активность шлаков определена по системе модулей и по содержанию гидравлически активных минералов. Обоснованы критерии практического использования техногенного сырья в производстве вяжущих материалов: отсутствие элементов высокой токсичности, наличие гидравлически активных минералов и аморфного состояния веществ, необходимое соотношение оксидов основных элементов. Фракции шлаков рекомендованы к утилизации в составе сырьевой смеси в производстве портландцементного клинкера (вместо глинистого компонента) и шлакопортландцемента.

ВВЕДЕНИЕ. В связи с увеличением потребности в вяжущих материалах при недостатке кондиционного сырья в Украине для производства портландцементного клинкера прогресс в этой области зависит от темпов совершенствования технических свойств и методов получения уже известных и разработки новых вяжущих веществ. Отвальные доменные шлаки практически не утилизируются как компонент вяжущих материалов. Однако их промышленное освоение в производстве вяжущих веществ принципиально возможно и должно базироваться на оценке сырьевой базы. Повышение активности шлаковых цементов и обеспечение радиационной безопасности основывается на оптимальном выборе минерального состава шлаков и определении их гидравлической активности.

Близость минералогического состава шлаков промышленного производства к неорганическим строительным материалам позволяет рассматривать их как техногенные залежи полезных ископаемых. Накопление банка минералогической и петрографической информации [1, 2] по промышленным отходам может способствовать улучшению качества и совершенствованию технологии получения вяжущих материалов, созданию новых материалов и повышению эффективности их применения в строительстве.

Цель работы — расширение ресурсной базы производства вяжущих веществ путем обоснования сырьевой ценности отвальных доменных шлаков ряда металлургических предприятий Украины для производства портландцемента.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Изучены свойства отвальных доменных шлаков металлургических предприятий Украины: ОАО “Запорожсталь”; ПАО “Мариупольский металлургический комбинат имени Ильича” (ММК); ОАО Днепровский металлургический комбинат им. Ф.Э.Дзержинского (ДМК); ПАО Алчевский металлургический комбинат (АМК); ОАО “АрселорМиттал Кривой Рог” (“АрселорМиттал”). В последнем случае исследован отвальный и гранулированный доменный шлак. Рассеивание на гранулометрические фракции осуществлялось с помощью набора сит. Выделены фракции, мм: >20, 10–20, 5–10, 2.5–5, 1.25–2.5, 0.63–1.25, <0.63.

Состав кристаллической части шлаков определен с помощью рентгенофазового анализа, проведенного на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении с графитовым монохроматором. Примерно по 0.5 см³ каждого образца тщательно растирали и перемешивали в алундовой ступке на протяжении 20 мин, после чего полученный порошок помещали в стеклянную кювету с рабочим объемом 2×1×0.1 см³ для регистрации дифрактограмм. Полнопрофильные дифрактограммы измерены в интервале углов $5 < 2\theta < 100^\circ$ с шагом 0.02° и временем накопления 30 с. Для учета инструментальной функции профиля использована рентгенограмма гексаборида лантана.

Петрографическое исследование кристаллической и аморфной компонент отвального доменного шлака проводилось с помощью микроскопа МИН-8 и Nu-2E в проходящем свете в иммер-

сионных препаратах и прозрачных шлифах. Петрографическим анализом изучены кристаллическая и аморфная компоненты доменных шлаков.

Химический элементный состав шлаков установлен методом электронно-зондового микроанализа (EPMA) на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LV с системой микрорентгеновского анализа INCA. Отклонения в определении массовых долей элементов составляли 1.5–5.5 %.

Рентгенофазовым анализом определен минералогический состав образцов фракций доменных шлаков, доказано присутствие минералов, ценных в техническом отношении в производстве вяжущих материалов. В большинстве исследованных шлаков выявлены 6 минералов: кварц SiO_2 , ранкинит $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, геленит $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, бредигит $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, окерманит $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$, псевдоволластонит $\alpha\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Во фракциях отвального доменного шлака ММК нет геленита, но они дополнительно содержат микроклин KAlSi_3O_8 , энстатит $(\text{Mg}_{0.56}\text{Fe}_{0.44})_2\text{Si}_2\text{O}_6$, мусковит $\text{K}_{0.94}\text{Na}_{0.06}\text{Al}_{1.83}\text{Fe}_{0.17}\text{Mg}_{0.03}(\text{Al}_{0.91}\text{Si}_{3.09}\text{O}_{10})(\text{OH})_{1.65}\text{O}_{0.12}\text{F}_{0.23}$, фторапатит $(\text{Ca}_{9.8}\text{Fe}_{0.2})(\text{PO}_4)_6(\text{F}_{1.6}(\text{OH})_{0.4})$, иллит $0.5\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$. Отвальный шлак ДМК характеризуется отсутствием кварца и дополнительным содержанием мервинита $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$, деллаита $\text{Ca}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)(\text{OH})_2$, феррата калия KFeO_2 , марказита FeS_2 . В отвальном шлаке АМК также находится кальцит, везувианит $\text{Ca}_{19.06}(\text{Al}_{8.82}\text{Mg}_{2.71}\text{Fe}_{1.45}\text{Ti}_{0.16})(\text{SiO}_4)_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_4\text{O}(\text{OH})(\text{OH})_{6.56}\text{F}_{1.44}$, гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, микроклин. Отвальный шлак “АрселорМиттал” не имеет кварца, псевдоволластонита и геленита, но содержит микроклин, яacobсит MnFe_2O_4 , ларнит $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ и серебродольскит $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

Петрографическим исследованием в составе шлаков дополнительно обнаружены другие минералы. Например, в шлаке “Запорожсталь” присутствуют кальцит CaCO_3 , ольдгамит CaS , стеклофаза и пироксены: диопсид $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ и геденбергит $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$.

Сравнительный анализ данных петрогра-

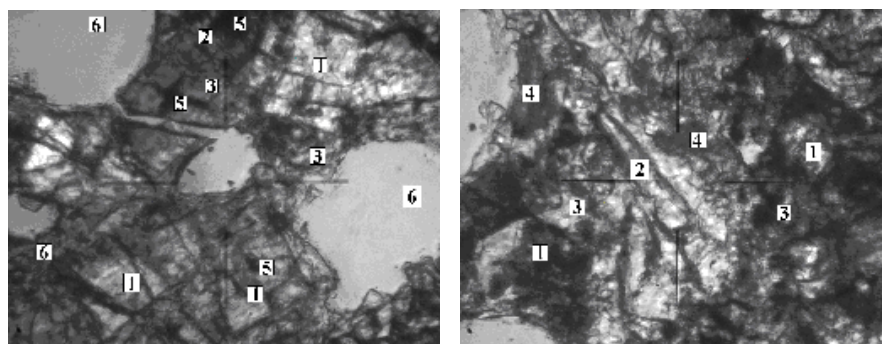


Рис. 1. Кристаллы участка шлака ММК фракции >20 мм с порфирированной структурой: 1 — ранкинит; 2 — псевдоволластонит; 3 — мелилит; 4 — пироксены; 5 — сульфиды; 6 — поры.

фического и рентгенофазового анализа фракций шлака ММК показывает хорошее соответствие массовых долей минералов ранкинита, псевдоволластонита, бредигита, мелилитов и пироксенов (энстатита). Вместе с тем в данных петрографическом анализе фракций 2.5–5.0 и <0.63 мм завышены массовые доли минералов ранкинита, псевдоволластонита, мелилита и занижено содержание пироксенов. В участках шлака ММК (фракция >20 мм) с порфирированной структурой (рис. 1) зарегистрированы крупные кристаллы ранкинита $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ изометричной, идиоморфной, коротко-призматической формы размером 40–160 мкм. В небольшом количестве присутствуют удлиненно-призматические кристаллы псевдоволластонита до 120 мкм в длину. Оба эти минерала располагаются среди основной массы мелилита, который наблюдается в виде таблитчатых, призматических и неправильной формы зерен размером 15–60 мкм. Отличительной чертой результатов петрографического анализа является дополнительное выявление небольших количеств ольдгамита, сульфида железа, металлических включений и “вторичных минералов” (кальцита, портландита).

Предположение о возможном сорбционном механизме удержания соединений определенных элементов минералами шлаков и о присутствии соединений шлаков в аморфном состоянии подтверждается результатами электронно-зондового исследования образцов отвальных доменных шлаков. Косвенным доказательством служат микрофотографии поверхности частиц шлака АМК (рис. 2). Отмечается высокая развитость поверхности частиц фракций шлака и, как следствие,

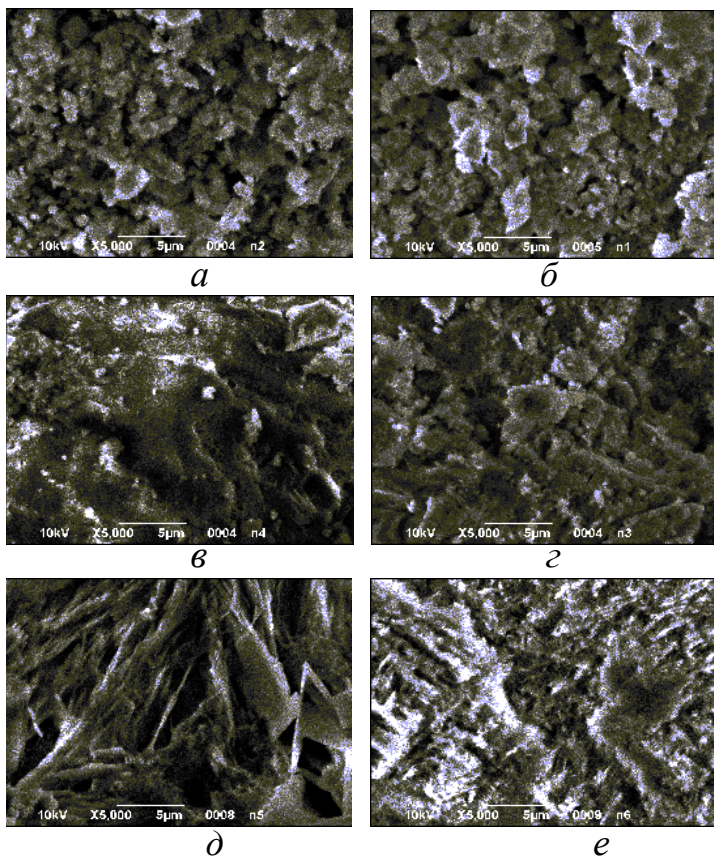


Рис. 2. Микрофотографии поверхности частиц отвального доменного шлака АМК гранулометрических фракций, мм: *a* — <0.63 ; *b* — $0.63\text{--}1.25$; *в* — $1.25\text{--}2.5$; *г* — $2.5\text{--}5.0$; *д* — $5.0\text{--}10.0$; *e* — >10 . Масштаб: $\times 5000$.

проявление сорбционной активности по отдельным химическим элементам. Для гранулометрической фракции $5.0\text{--}10.0$ мм (рис. 2, *д*) характерна отличительная игольчатая форма кристаллов поверхности, ей же соответствует наибольшее количество хлора и серы. Аморфное состояние соединений регистрируется на микрофотографиях фракций >1.25 мм (рис. 2, *в, г*). Причем для фракции >10 мм (рис. 2, *e*) вся поверхность частиц покрыта тонкими короткими волокнами. Для данной фракции характерно повышенное содержание элементов Ti и Na. Для других доменных шлаков сорбционный механизм поглощения и присутствие в аморфном состоянии определено для элементов Ti, Mn, S, Cl, K и Na.

По результатам рентгенофазового, петрографического анализа и электронно-зондового микроанализа рассчитана массовая доля стеклооб-

разного компонента, составляющая половину массы доменного шлака “Запорожсталь” и $\leq 33.5\%$ — шлака ММК.

Доменные шлаки могут использоваться при получении вяжущих материалов по двум основным направлениям: в качестве сырьевого компонента производства портландцементного клинкера (ПЦ) и шлакопортландцемента (ШПЦ) путем совместного помола цементного клинкера и шлака [3]. В первом случае минералы шлаков при высоких температурах спекания во вращающейся печи могут частично разлагаться с образованием оксидов. Тогда собственная гидравлическая активность минералов шлаков имеет ограниченное значение, и выбор первого направления утилизации доменных шлаков, в основном, определяется их оксидным составом, который должен быть близок к оксидному составу сырьевых компонентов (для ПЦ — глинистой составляющей сырьевой смеси).

Второй вариант применения доменных шлаков в производстве вяжущих веществ предусматривает наличие в их составе минералов, обладающих гидравлической активностью. При твердении ШПЦ наличие кристаллических силикатов кальция обуславливает возможность протекания реакций их гидратации с образованием гидросиликатов кальция, а также взаимодействия кремнезема и глинозема шлакового стекла с выделяющимся гидроксидом кальция. Используется гидравлический потенциал, изначально имеющийся у шлака, так как при отсутствии обжига количество стекловидной и кристаллической фаз и их минералогический состав остаются неизменными. Тонкое измельчение доменного шлака может повысить его скрытую (потенциальную) активность.

Доменные шлаки в качестве составляющей сырьевой смеси производства ПЦ или компонента ШПЦ оценивали по двум направлениям. Оксидный состав фракций шлаков рассчитан по данным электронно-зондового микроанализа. Согласно оксидным составам, рассчитывались коэффициент качества $KK = (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{SiO}_2 + \text{MnO})$, коэффициенты насыщения $KH = (\text{CaO} - (1.65\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.3\text{Fe}_2\text{O}_3)) / (2.8\text{SiO}_2)$, моду-

ли фракций шлаков: основности, активности, силикатный, гидравлический и глиноземный. Полученные значения модулей, КК и КН, сравнивались с их оптимальными значениями [4]. Исходя из оксидного состава и модульной характеристики, можно сделать вывод о целесообразности использования шлаков как техногенного сырья в производстве вяжущих материалов.

По совокупности показателей, предъявляемых к сырьевым глинистым компонентам, изученные доменные шлаки (либо отдельные гранулометрические фракции) могут применяться в производстве ПЦ. Все доменные шлаки соответствуют ориентировочным требованиям по химическому составу глинистых пород для получения ПЦ, в том числе и по массовым долям отдельных оксидов: MgO, K₂O, Na₂O, TiO₂. Общим нежелательным свойством являлось меньшее 8 % содержание Al₂O₃ и превышение рекомендуемого массового вклада SO₃ ≤ 1 % (за исключением средней пробы отвального доменного шлака “АрселорМиттал”). Все шлаки основные по своей природе при большей кислотности их кристаллической компоненты.

Для всех исследованных шлаков КК превышал рекомендуемый предел. Значения гидравлического модуля $M_{\text{гидр}} = \text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ соответствовали оптимальным, за исключением отвального доменного шлака “АрселорМиттал”. Величины модулей глиноземного $M_{\text{гл}} = \text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$ и силикатного $M_{\text{с}} = \text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ находились в широком оптимальном интервале: $M_{\text{гл}} = 6.99\text{—}28.67$ и $M_{\text{с}} = 2.62\text{—}7.11$ [4]. Причем величины $M_{\text{с}}$ для кристаллической части шлака более соответствовали оптимальным значениям и укладывались в узкий рекомендуемый интервал ($M_{\text{с}} = 1.8\text{—}3.3$ [4]). Вместе с тем минеральный состав кристаллической компоненты шлака не обеспечивает необходимых значений коэффициентов насыщения: по Кинду–Джангу $\text{КН} = (\text{CaO} - (1.65\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.35\text{Fe}_2\text{O}_3) + 0.7\text{SiO}_2)/2.8\text{SiO}_2$, по Ли–Паркеру $\text{КН} = 100\text{CaO}/(2.8\text{SiO}_2 + 1.18\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.65\text{Fe}_2\text{O}_3)$. Показатели КК, КН и $M_{\text{гидр}}$ подтверждают меньшую активность кристаллической части доменных шлаков. Только с учетом аморфной составляющей шлака возможно по величинам КН рекомендовать отдельные фракции шлаков или шлак в целом в качестве сырьевого глинистого компонента производства цементного клинкера.

Рекомендации по практической утилизации доменных шлаков в качестве сырьевого компонента ПЦ основывались на высоких оптимальных значениях показателей КК, КН по Ли–Паркеру и Кинду–Джангу и $M_{\text{гидр}}$ (кроме отвального доменного шлака “АрселорМиттал”). Рекомендованы к утилизации в производстве портландцементного клинкера при замене части глины: отвальные доменные шлаки “Запорожсталь”, ДМК, “АрселорМиттал” без рассеивания на гранулометрические фракции; фракции шлаков: 2.5–5.0 мм ММК, >5.0 мм АМК и >10 мм гранулированного доменного шлака “АрселорМиттал”. В качестве глинисто-железистой добавки может служить отвальный доменный шлак “АрселорМиттал”.

Обобщение полученных количественных критериев утилизации шлаков в качестве компонента ШПЦ показывает, что для большинства металлургических комбинатов, чьи промышленные отходы исследованы, целесообразно использование шлаков или отдельных их фракций в производстве ШПЦ [5]. По своему качественному оксидному составу доменные шлаки полностью соответствуют составу ПЦ клинкера. Количественно близки к среднему для ПЦ массовые вклады кремнезема, глинозема и оксида магния. Чаше всего занижены массовые вклады CaO и Fe₂O₃ и наоборот — завышено содержание SO₃. Для всех шлаков содержание SiO₂ ниже, чем суммарный массовый вклад CaO и Al₂O₃, что характерно для состава ПЦ.

Кристаллическая часть отвальных доменных шлаков содержит гидравлически активные минералы в массовых долях 28.5–42 %, для фракций гранулированного шлака “АрселорМиттал” разброс значений больше — 9.5–43.6 %. Значения $M_{\text{гидр}}$ и КН всего шлака и его кристаллической части свидетельствуют о более низкой гидравлической активности последней.

Согласно величине $M_{\text{а}} = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ все шлаки относятся к третьему сорту: $M_{\text{а}} \geq 0.12$ [4]. Оптимальные величины $M_{\text{гидр}}$ и КН характерны для каждого из шлаков или для их определенных фракций.

Соответствие оптимальным значениям критериев: $M_{\text{а}}$, $M_{\text{гидр}}$, КН (за исключением шлака ДМК) определяло направление утилизации доменных шлаков как компонентов ШПЦ. Не соответствовали оптимальным значениям количественные критерии $M_{\text{гл}}$ и $M_{\text{с}}$. Рекомендованы к

утилизации в производстве ШПЦ отвалы доменные шлаки ДМК и “АрселорМиттал” без рассеивания на фракции, а также отдельные гранулометрические фракции: >20 мм “Запорожсталь”, 2.5–5.0 мм ММК, >5 мм АМК и >10 мм “АрселорМиттал” (гранулированный шлак).

ВЫВОДЫ. Выявлены минералы шлаков, находящиеся в кристаллическом состоянии, подтверждено наличие аморфного состояния веществ. Доказано присутствие в составе доменных шлаков минералов, ценных в техническом отношении при производстве вяжущих материалов. Рассчитана массовая доля стеклообразного компонента, составляющая половину массы доменного шлака “Запорожсталь” и $\leq 33.5\%$ — шлака ММК.

Оценена токсичность гранулометрических фракций доменных шлаков. Показана возможность осуществления сорбционного механизма удерживания соединений Ti, Mn, S, Cl, K и Na минералами шлаков либо их присутствия в аморфной фазе шлаков. Установлено, что сорбционная активность поверхности частиц определяется степенью разрыхления поверхности агломерата, формой частиц и их количеством.

Определены основные критерии использования техногенных материалов в качестве сырья цементного производства: отсутствие элементов высокой токсичности, наличие оксидов элементов, родственных неорганическим вяжущим веществам, аморфных веществ и минералов с высокой гидравлической и сорбционной активностью.

Рекомендованы к утилизации в качестве сырьевого компонента в производстве ПЦ гранулометрические фракции шлаков: 2.5–5.0 мм ММК, >5.0 мм АМК и >10 мм гранулированного доменного шлака “АрселорМиттал”; отвалы доменные шлаки ДМК, “АрселорМиттал”, “Запорожсталь” можно не рассеивать на фракции. Определены к утилизации как компоненты ШПЦ отвалы доменные шлаки ДМК и “АрселорМиттал” без рассеивания на фракции, а также гранулометрические фракции: >20 мм “Запорожсталь”, 2.5–5.0 мм ММК, >5 мм

АМК и >10 мм “АрселорМиттал” (гранулированный шлак).

РЕЗЮМЕ. Встановлено мінералогічний, елементний та оксидний склад відвальних доменних шлаків металургійних підприємств України. Вивчено морфологічні особливості поверхні частинок шлаків. Висока гідравлічна активність шлаків визначена за системою модулів і за вмістом гідравлічно активних мінералів. Обґрунтовано критерії практичного використання техногенної сировини у виробництві в'язучих матеріалів: відсутність токсичних елементів, наявність гідравлічно активних мінералів та аморфного стану речовин, необхідне співвідношення оксидів головних елементів. Фракції шлаків рекомендовано до утилізації у складі сировинної суміші у виробництві портландцементного клінкеру (замість глинистого компонента) та шлакопортландцементу.

SUMMARY. The mineralogical, elemental and oxide composition of blast furnace slags of Ukrainian metallurgical plants was determined. The peculiarities of surface morphology of slag particles were studied. The high slag hydraulicity by module system and by content of minerals with high hydraulic activity was shown. The criteria of practical utilization of technogenic materials in binder's materials production were substantiated. They are: the absence of toxic elements, presence of minerals with high hydraulic activity and substances' amorphous state, the necessary ratio of main elemental oxides. The slags' fractions were recommended to utilize in raw mixture composition for Portland cement clinker production instead of clayey component and in slag Portland cement production.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хоботова Э.Б., Калмыкова Ю.С. // Экологическая химия. -2012. -**21**, вып. 1. -С. 27—36.
2. Хоботова Э.Б., Калмыкова Ю.С. // Наук. праці ДонНТУ. Сер. Хімія і хім. технології. -2012. -№ 18 (198). -С. 140—146.
3. Калмыкова Ю.С., Хоботова Э.Б., Толмачев С.Н., Уханева М.И. // Экология и промышленность. -2011. -№ 4. -С. 102—109.
4. Передельский Л.В., Приходченко О.Е. Строительная экология. -Ростов-на-Дону: Феникс, 2003.
5. А.с. № 34221. Украина. -Опубл. 23.07.2010.