



УДК 628.518:539.16

Э.Б. ХОБОТОВА, докт. хим. наук, профессор, заведующий кафедрой, **Ю.С. КАЛМЫКОВА**, инженер
Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет (ХНАДУ), г. Харьков

ОТВАЛЬНЫЙ ДОМЕННЫЙ ШЛАК КАК СЫРЬЕВОЙ КОМПОНЕНТ ПРОИЗВОДСТВА ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

Исследован минералогический состав гранулометрических фракций отвального доменного шлака, установлена возможность использования отдельных фракций в производстве цемента.

Ключевые слова: доменный шлак, фракции, оксиды, утилизация, шлакопортландцемент.

Доменные шлаки образуются на ряде металлургических предприятий Украины в очень больших количествах. В зависимости от скорости охлаждения шлаки делятся на гранулированные и отвальные. Гранулированные шлаки включают вещества в аморфном состоянии, обладают высокой химической и гидравлической активностью, поэтому их используют в производстве строительных материалов. Медленно охлажденные шлаки являются кристаллическими, чаще всего проявляют малую химическую активность и рекомендуются только как заполнители бетонов. Однако отвальные шлаки могут включать широкий спектр минералов, в т.ч. гидравлически активных, что определяется составом исходного сырья и технологическими условиями производства, поэтому для каждого предприятия необходимо отдельное изучение химического и минералогического состава отвальных шлаков, что особенно актуально для Украины, в которой ощущается дефицит сырья для производства вяжущих материалов. Следует заметить, что активность и гидравлические свойства отходов производства определяют данные о распределении минералов и оксидов элементов по гранулометрическим фракциям шлаков, однако в литературе такие данные практически отсутствуют.

Одновременно с утилизацией шлаков решается ряд экологических проблем регионов: уменьшается загрязнение атмосферного воздуха, связанное с пылением отвалов; снижается уровень загрязнения поверхностных вод и почв, определяемый процессами выщелачивания

токсичных компонентов шлаков; освобождаются территории, занятые под отвалы.

Ранее авторами [1–4] с помощью рентгенофазового, гамма-спектрометрических методов и электронно-зондового микроанализа были изучены свойства отвального шлака ОАО «Запорожсталь». Установлено наличие корреляции между радиоактивностью различных фракций доменного шлака, их химическим составом, кислотностью и морфологическими особенностями их поверхности. С целью рационального и комплексного использования отходов производства в регионах изучен состав отвальных доменных шлаков ПАО «Мариупольский металлургический комбинат им. Ильича» (ПАО «ММК им. Ильича»).

Представительская проба доменного шлака отбиралась в соответствии с правилами, изложенными в рекомендациях [5]. Рассеивание на гранулометрические фракции проводилось 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.

Экспериментальными методами исследования являлись рентгенофазовый анализ для определения минералогического состава фракций шлака и метод электронно-зондового микроанализа для определения химического элементного, оксидного состава фракций шлака и изучения морфологических особенностей поверхности частиц. Методика проведения эксперимента полностью соответствует описанной в работе [2].

Согласно первичным дифрактограммам отдельных гранулометрических фракций доменного шлака по результатам поиска в картотеке PDF-1 [6] найдено несколько фаз, наличие которых нуждалось в подтверждении расчетами по методу Ритвельда ввиду не совсем удовлетворительного соответствия пикам, наблюдаемым на дифрактограммах:

- ранкинит – $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, карт. 22–539;
- кварц – SiO_2 , карт. 33–1161;
- бредигит – $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$, карт. 36–399;
- окерманит – $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, карт. 35–592;
- псевдоволластонит – CaSiO_3 , карт. 31–300;
- мусковит – $\text{K}_{0,94}\text{Na}_{0,06}\text{Al}_{1,83}\text{Fe}_{0,17}\text{Mg}_{0,03}(\text{Al}_{0,91}\text{Si}_{3,09}\text{O}_{10}(\text{OH})_{1,65}\text{O}_{0,12}\text{F}_{0,23})$;
- энстатит – $(\text{Mg}_{0,56}\text{Fe}_{0,44})_2(\text{Si}_2\text{O}_6)$;
- фторапатит – $(\text{Ca}_{9,8}\text{Fe}_{0,2})(\text{PO}_4)_6(\text{F}_{1,6}(\text{OH})_{0,4})$.

Расчет по методу Ритвельда проводился с уточнением параметров решетки и параметров, описывающих профиль рентгеновских линий. Для учета инструментальной функции профиля использована рентгенограмма гексаборида лантана. На рис. 1 показаны результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограмм гранулометрических фракций шлака. Массовая доля каждой из указанных фаз в образцах приведена в табл. 1. В скобках указаны стандартные отклонения величин, полученные в результате уточнения. Эти стандартные отклонения следует считать нижним пределом ошибки определения, поскольку уточнение многофазной системы является довольно сложной задачей.

Таблица 1 – Результаты рентгенофазового анализа гранулометрических фракций отвального доменного шлака ПАО «ММК им. Ильича»

Фаза	Массовая доля минералов (%) в гранулометрических фракциях, мм		
	<0,63	2,5–5	>20
Кварц SiO_2	7,2 (3)	24,5 (5)	3,0 (2)
*Псевдоволластонит CaSiO_3 ($\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$)	16,6 (4)	5,39 (15)	19,5 (5)
*Окерманит $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ($2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$)	38,2 (9)	24,4 (4)	46,5 (8)
**Ранкинит $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$)	15,7 (8)	12,0 (5)	25,4 (6)
Микроклин KAlSi_3O_8 ($0,5\text{K}_2\text{O}\cdot 0,5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$)	2,2 (6)	15,0 (3)	–
Мусковит $\text{K}_{0,94}\text{Na}_{0,06}\text{Al}_{1,83}\text{Fe}_{0,17}\text{Mg}_{0,03}(\text{Al}_{0,91}\text{Si}_{3,09}\text{O}_{10}(\text{OH})_{1,65}\text{O}_{0,12}\text{F}_{0,23})$	3,3 (4)	6,5 (6)	–
Энстатит $(\text{Mg}_{0,56}\text{Fe}_{0,44})_2(\text{Si}_2\text{O}_6)$	8,4 (1,2)	8,5 (9)	–
*Бредигит $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$ ($\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)	8,5 (4)	3,9 (3)	–
Фторапатит $(\text{Ca}_{9,8}\text{Fe}_{0,2})(\text{PO}_4)_6(\text{F}_{1,6}(\text{OH})_{0,4})$	–	–	3,7 (9)

Таблица 1 – Продолжение

Фаза	Массовая доля минералов (%) в гранулометрических фракциях, мм		
	<0,63	2,5–5	>20
Иллит $\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3)$ ($0,5\text{K}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$)	–	–	1,9 (3)
* – гидравлически активные минералы			
** – минералы, не обладающие гидравлической активностью			

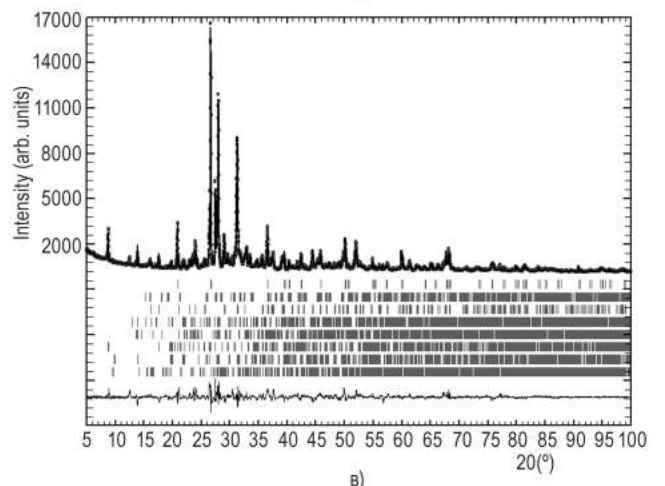
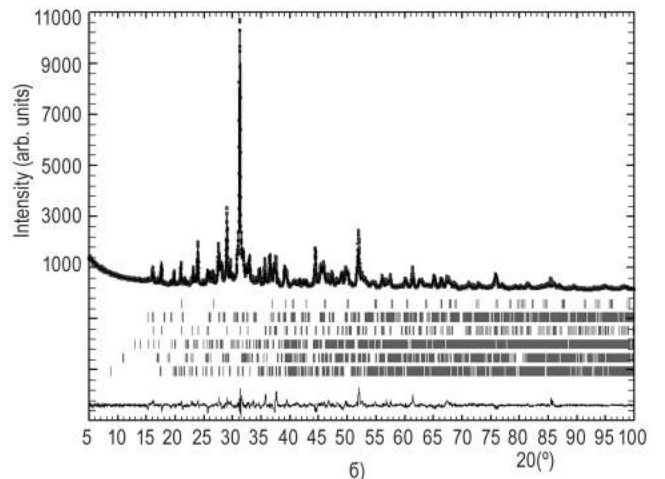
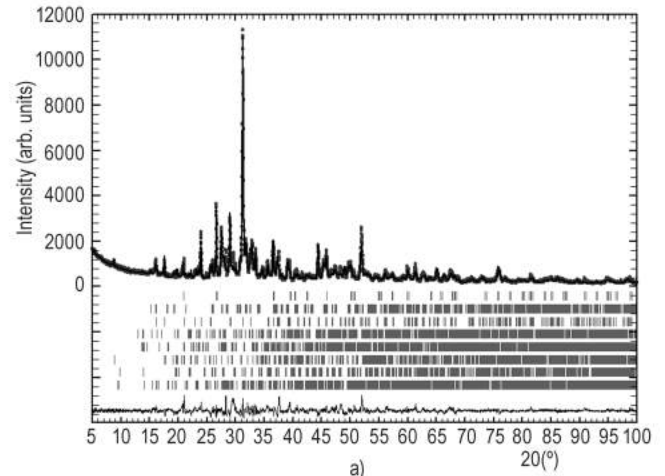


Рисунок 1 – Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограмм различных фракций доменного шлака ПАО «ММК им. Ильича»: а) < 0,63 мм; б) 2,5–5 мм; в) >20 мм



Неучтенные факторы (микропримеси, неточность описания состава фаз, наличие преимущественной ориентации частиц для некоторых фаз и др.) приводят к тому, что реально наблюдаемый в процессе уточнения разброс приведенных в табл. 1 величин в 2–3 раза превосходит стандартные отклонения. Расчет микроструктурных характеристик показал отсутствие уширения пиков во всех образцах, т.е. средний размер частиц превышает верхний предел обнаружения (примерно > 500 нм), заметные микронапряжения отсутствуют.

Неравновесные состояния, обычные при кристаллизации доменных шлаков, приводят к тому, что фактический минералогический состав шлаков заметно отличается от равновесного или теоретически рассчитываемого. Так, например, конечными продуктами кристаллизации основных доменных шлаков являются геленит, ранкинит и β -двухкальциевый силикат или ранкинит, псевдоволластонит и геленит [7]. В исследуемом шлаке большой массовый вклад у минералов окерманита, псевдоволластонита и ранкинита.

Основным компонентом во всех фракциях является окерманит – аналог геленита. При его уточнении подтвердилось возможное замещение магния железом в катионных полиэдрах.

Окерманит, структура которого приведена на рис. 2, относится к диортосиликатам. Псевдоволластонит и окерманит характеризуются гидравлической активностью, в отличие от геленита, поэтому такая замена одного мелилита другим является выгодной с позиции использования шлака в производстве вяжущих веществ. Псевдоволластонит (рис. 3) – метастабильный минерал, с чем и связана его повышенная активность, также ги-

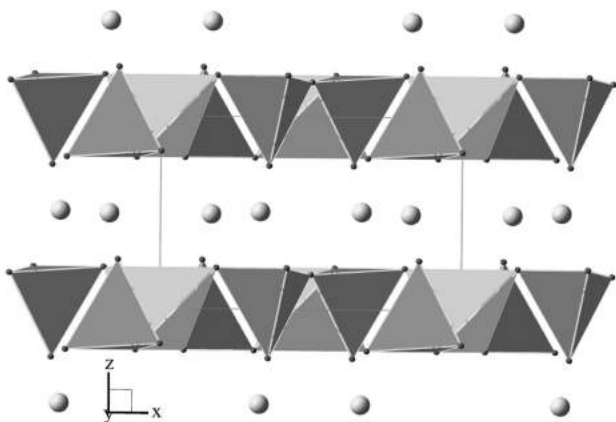


Рисунок 2 – Структура окерманита $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (тетрагональный, пространственная группа (пр. гр.) $P-42_1m$; $a = 7,835 \text{ \AA}$; $c = 5,008 \text{ \AA}$ [8]). Атомы Mg занимают светлые тетраэдры, более темные тетраэдры заняты атомами Si. Атомы Ca находятся в восьмивершинниках (не показаны)

дравлически активен бредигит (рис. 4). Содержание минерала увеличивается с уменьшением размеров частиц фракции – во фракции >20 мм данный минерал отсутствует. Это может являться косвенным свидетельством того, что недостаточное содержание стабилизатора P_2O_5 в шлаке привело к силикатному распаду β -модификации ортосиликата кальция. Содержание гидравлически неактивного минерала ранкинита в крупной фракции примерно вдвое превышает таковое в остальных фракциях. Присутствие ранкинита характерно для бедных глиноземом доменных шлаков Украины [7].

Кварц содержится, в основном, во фракции 2,5–5,0 мм, в остальных фракциях его содержание существенно меньше. Фторопатит и иллит найдены только в крупной фракции в примесных количествах. Их наличие в остальных фракциях отсева исключить нельзя, потому что в использованной для расчета программе FullProf максимальное число фаз

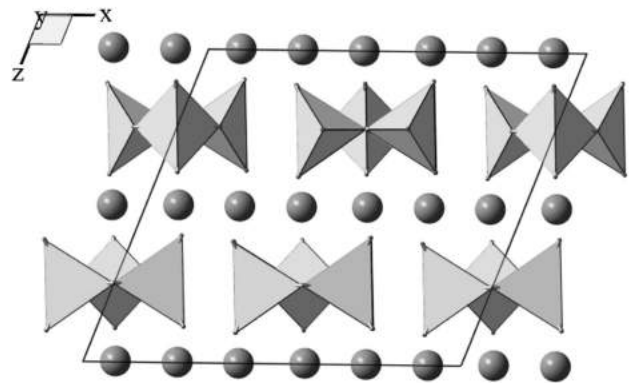


Рисунок 3 – Структура псевдоволластонита CaSiO_3 (моноклинный, пр. гр. $C2/c$, $a = 11,832 \text{ \AA}$, $b = 6,862 \text{ \AA}$, $c = 10,530 \text{ \AA}$, $\beta = 111,25^\circ$ [9]), (a, b, c – параметры кристаллической решетки). Кальциевые полиэдры не показаны

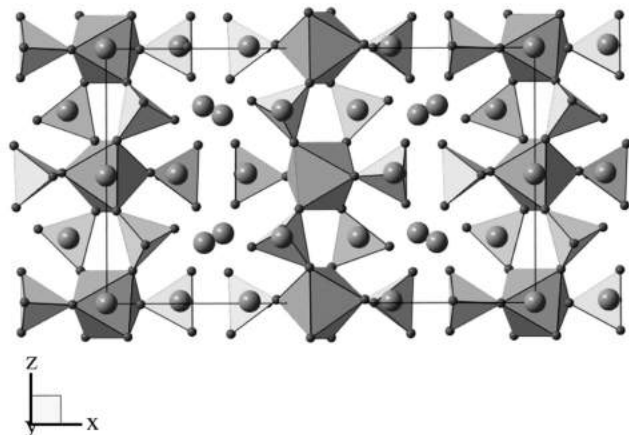


Рисунок 4 – Структура бредигита $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$ (ромбический, пр. гр. $Pnn2$; $a = 18,34 \text{ \AA}$; $b = 6,739 \text{ \AA}$; $c = 10,909 \text{ \AA}$ [10]). Кальциевые полиэдры не показаны, атомы кальция изображены шарами

равно восьми, поэтому эти минералы могут присутствовать в мелких фракциях в количестве менее 1–2 %.

Отсутствие или малое содержание аморфной фазы во фракциях шлака подтверждается отсутствием волнообразности и наличием четких пиков на дифрактограммах (рис. 1). Присутствие двухкальциевого силиката (бредигита) – минерала с высокой кристаллизационной способностью – обеспечивает преобладание кристаллической части. Присутствие минералов в кристаллическом состоянии является полезным для повышения прочности вяжущих на основе шлаков [7].

Присутствие фтор- и фосфорсодержащих минералов вызвало необходимость проверки элементного состава фракций шлака. Результаты микрорентгеновского анализа представлены в табл. 2. Расхождения результатов минералогического и элементного составов состоят в следующем:

1. Отсутствуют фтор и натрий в результатах элементного анализа. Однако, согласно рентгенофазовому анализу, фторсодержащие соединения присутствуют. Возможно предположение, что фтор в этих фазах замещается гидроксильными группами. Кроме того, в небольших количествах фтор в подобных структурах может замещаться хлором, радиус которого больше. Вклад этих фаз (мусковит – в мелких фракциях и фторпатит – в крупных) незначителен, что практически не изменяет массовую долю минералов.

2. Не обнаружены серосодержащие фазы (или их содержание слишком мало), однако сера присутствует в элементном анализе. Можно предположить, что соединения серы аморфны, поэтому не дают линий на рентгенограмме. Подтверждение присутствия серы в минералах – отчетливый запах сероводорода, исходящий в процессе измельчения образцов шлака. Возможно, сера присутствует в виде сульфида или гидросульфида кальция или

железа, однако эти соединения не очень устойчивы и за длительное время съемки дифрактограмм (около 3 суток на каждый образец) могли разложиться или прореагировать с атмосферной влагой и углекислым газом.

Согласно результатам элементного анализа рассчитан оксидный состав фракций шлака (табл. 2). Сравнение с литературными данными [11] показало, что содержание SiO_2 и Al_2O_3 (для мелких фракций) несколько ниже, чем среднее значение для предприятий южных регионов СНГ – соответственно 33–38 % и 5–9 %. Массовый вклад CaO превышает среднее значение (45–50 %). Содержание Fe_2O_3 , помимо крупной фракции, укладывается в интервал средних значений.

Оксидный состав фракций шлака дает возможность охарактеризовать их с позиций использования в производстве вяжущих материалов. В табл. 3 представлены результаты расчетов отдельных модулей (M) как количественных показателей химико-минералогического состава: основности (M_{O}), силикатного (M_{C}), активности (M_{A}), гидравлического ($M_{\text{ГидР}}$), глиноземисто-железистого ($M_{\text{ГЖ}}$), глинистого ($M_{\text{ГГ}}$), а также коэффициента качества (KK) и насыщения (KN), рассчитанного различными методами. Далее в скобках указаны оптимальные значения модулей для химико-минералогического состава портландцементного клинкера. Фракции доменного шлака являются основными ($M_{\text{O}} > 1$) – как известно, в производстве шлакопортландцемента предпочтительнее использование кислого доменного шлака [11], – однако согласно величинам других количественных показателей фракции доменного шлака пригодны для производства вяжущих материалов: KK для всех фракций соответствует активной группе отходов производства ($KK > 1,6$). Величина M_{C} укладывается в широкий интервал значений для сырьевых компонентов. Это характерно и для величины $M_{\text{ГГ}}$, причем наибольшее значение $M_{\text{ГГ}}$ имеет фракция > 20 мм. Фракции

Таблица 2 – Элементный состав гранулометрических фракций отвального доменного шлака ПАО «ММК им. Ильича»

Элемент	Массовая доля элемента (%) в гранулометрической фракции доменного шлака			Оксид элемента	Массовая доля оксида элемента (%) в гранулометрической фракции доменного шлака		
	<0,63 мм	2,5–5 мм	>20 мм		<0,63 мм	2,5–5 мм	>20 мм
Si	12,438	9,661	14,104	SiO_2	26,61	20,67	30,17
Ca	42,459	47,218	41,225	CaO	59,41	66,07	57,68
Al	1,746	1,682	3,079	Al_2O_3	3,3	3,18	5,82
Fe	0,805	0,779	0,234	Fe_2O_3	1,15	1,11	0,33
S	2,118	2,002	0,52	SO_3	5,29	5,0	1,3
Mg	1,659	1,623	1,72	MgO	2,75	2,69	2,85
K	0,70	0,723	0,591	K_2O	0,84	0,87	0,71
Mn	0,358	0,144	0,416	MnO	0,46	0,19	0,54
P	0,083	0,10	0,092	P_2O_5	0,19	0,23	0,21
Ti	–	–	0,229	TiO_2	–	–	0,38
O	37,635	36,072	37,789	–	–	–	–



шлака соответствуют требованиям, предъявляемым к сырьевым материалам, по наличию гидравлических свойств. $M_{\text{гидр}}$ достаточно высок для всех исследованных фракций. Для фракции 2,5–5,0 мм получено высокое значение КН, рассчитанного без учета поправок на количество CaO, связанное с серным ангидридом SO_3 , и на содержание свободной извести и кремнекислоты, что может быть установлено лишь в процессе производства. Для этой же фракции рассчитано максимальное значение КН по Ли-Паркеру (КН = 100).

Таблица 3 – Оценка фракций доменного шлака согласно модульной классификации

Модуль	Значение модулей для фракций шлака, мм		
	<0,63	2,5–5	>20
$M_o = (\text{Ca} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ [11]	2,0	2,75	1,67
$M_c = \text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ (как сырье для производства портландцемента 1,7–3,5 [12]; 2,6–7,1 [13])	5,98	4,82	4,91
$M_A = \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ [13]	0,12	0,15	0,19
$M_{\text{гидр}} = \text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ (как сырье для производства портландцемента 1,7–2,4 [12])	1,91	2,65	1,59
$M_{\text{гж}} = (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)/\text{SiO}_2$ (как глинисто-железистая минеральная добавка > 0,49 [14])	0,17	0,21	0,20
$\text{KK} = (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{SiO}_2 + \text{MnO})$ [14]	2,42	3,45	2,16
$M_{\text{пл}} = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (как сырье для производства портландцемента 1,5–2,5 [12]; 7,0–28,7 [13])	2,87	2,86	17,6
$\text{КН} = (\text{CaO} - (1,65 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,35 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3))/$ $(2,8 \cdot \text{SiO}_2)$ (как сырье для производства портландцемента 0,85–0,95 [13])	0,72	1,0	0,57
КН по Ли-Паркеру $\text{КН} = 100 \cdot \text{CaO}/(2,8 \cdot \text{SiO}_2 + 1,18 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,65 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$ (как сырье для производства портландцемента 85–100 [12])	75,1	100,0	63,0
КН по Кинду-Джангу $\text{КН} = (\text{CaO} - (1,65 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,35 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,7 \cdot \text{SiO}_2))/$ $(2,8 \cdot \text{SiO}_2)$ (как сырье для производства портландцемента 0,92–0,95 [12])	0,47	0,79	0,32

ВЫВОДЫ

Полученные экспериментальные данные пополняют базу химико-минералогических данных относительно твердых промышленных отходов как техногенных полезных ископаемых. Показано, что отвалы доменных шлаки ПАО «ММК им. Ильича» можно использовать по двум основным направлениям в производстве вяжущих материалов:

- модульная классификация отвального доменного шлака, полученная согласно экспериментальным данным по химическому элементному и оксидному составу, позволяет рекомендовать гранулометрическую фракцию с размером частиц 2,5–5,0 мм в качестве сырьевого компонента в производстве портландцементного клинкера вместо глинистого компонента;
- минералогический состав отвального доменного шлака подтверждает наличие в нем минералов с гидравлическими свойствами, что позволяет использовать фракции шлака (предпочтительно 2,5–5,0 мм) в качестве компонента шлакопортландцемента без потери гидравлической активности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Калмыкова, Ю.С. Радиационно-химические аспекты утилизации отвальных доменных шлаков / Ю.С. Калмыкова, Э.Б. Хоботова, М.И. Уханева // Сб. научн. трудов XVI Междунар. научн.-техн. конф. «Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов». – Х. : УкрВОДГЕО, 2008. – С. 68–75.
2. Хоботова, Е.Б. Дослідження радіаційно-хімічних властивостей відвального доменного шлаку / Е.Б. Хоботова, М.І. Уханьова, Ю.С. Калмыкова // Экология и промышленность. – 2009. – №3. – С. 49–55.
3. Хоботова, Э.Б. Исследование радиоактивных свойств доменного шлака / Э.Б. Хоботова, М.И. Уханева, В.Н. Баумер, Ю.С. Калмыкова // Наукові праці ДонНТУ : Сер. Хімія і хім. технологія. – 2009. – Вип. 13. – С. 118–127.
4. Хоботова, Э.Б. Исследование корреляции радиоактивности и химического состава доменного шлака / Э.Б. Хоботова, М.И. Уханева, Ю.С. Калмыкова // Materiały IV Międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji «Nauka i innowacja–2008». Przemysł, 2008. – Tom 9. – S. 79–82.
5. Радиационно-гигиеническая оценка строительных материалов, используемых в гражданском строительстве УССР. – К. : Энергоатом, 1987. – 21 с.
6. JCPDS PDF-1 File. International Committee for Diffraction Data, release 1994. PA, USA. – Режим доступа: www.ICDD.com
7. Лалин, В.В. Петрография металлургических и топливных шлаков / В.В. Лалин // Труды ин-та геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии. – 1956. – Вып. 2. – 296 с.
8. Малиновский, Ю.А. Рентгеноструктурное исследование кристаллов окерманита, легированных хромом / Ю.А. Малиновский, З.В. Панина // Кристаллография. – 1997. – Т. 42, № 6. – С. 1022–1026.

9. **Yang, H.-X.** Crystal structure and compressibility of a two-layer polytype of pseudowollastonite (CaSiO_3) / H.-X. Yang, C.T. Prewitt // *American Mineralogist*. – 1999. – Vol. 84. – P. 1902–1905.
10. **Moore, P.B.** The crystal structure of Bredigite and the genealogy of some alkaline earth orthosilicates / P.B. Moore, T. Araki // *American Mineralogist*. – 1976. – Vol. 61. – P. 74–87.
11. **Перепилицын, В.А.** Основы технической минералогии и петрографии / В.А. Перепилицын. – М.: Недра, 1987. – 255 с.
12. **Кужварт, М.** Неметаллические полезные ископаемые / М. Кужварт. – М.: Мир, 1986. – 427 с.
13. Справочник по производству цемента / Под ред. И.И. Холина. – М.: Гос. изд-во лит-ры по стр-ву, архитектуре и строит. материалам, 1963. – 851 с.
14. **Будников, П.П.** Гранулированные доменные шлаки и шлаковые цементы / П.П. Будников, И.Л. Значко-Яворский. – М.: Гос. изд-во лит-ры по строит. материалам, 1953. – 223 с.

Поступила в редакцию 21.04.10

Досліджено мінералогічний склад гранулометричних фракцій відвального доменного шлаку. Встановлено можливість використання окремих фракцій шлаку у виробництві цементу.

The mineral composition of granularity of blast furnace slag has been investigated. The possibility of some size fractions utilization in cement production has been determined.