

*Ю. С. Калмыкова*  
(Харьковский национальный автомобильно-дорожный  
университет, Харьков, Украина)

## **Шлакощелочные вяжущие на основе отвалных доменных шлаков металлургических предприятий Украины**

### **Введение**

Основная масса отходов металлургических предприятий образуется в виде шлаков. Они подразделяются на шлаки черной и цветной металлургии. В зависимости от характера процесса и типа печей шлаки черной металлургии делят на доменные, сталеплавильные, производства ферросплавов и ваграночные. И если гранулированные доменные шлаки как полупродукт производства образуются в технологическом процессе в ограниченном количестве и практически полностью утилизируются в строительной индустрии, то отвалы доменные шлаки скапливаются в отвалах и тем самым загрязняют почву, воздушный бассейн, отрицательно воздействуют на здоровье человека и на окружающую природную среду (ОПС) [1]. Отвалы доменные шлаки используют в производстве минеральных вяжущих, щебня, пемзы, шлаковаты, устройстве нижних оснований автомобильных дорог [2]. Определение ресурсной ценности отвалных доменных шлаков позволит увеличить число направлений их использования в производстве строительных материалов.

Нами рассмотрено использование отвалных доменных шлаков в качестве компонента шлакощелочных вяжущих (ШЩВ), что позволит утилизировать накопленные в отвалах шлаки, являющиеся техногенными полезными ископаемыми, сэкономить природные и энергетические ресурсы, улучшить экологическую обстановку и существенно расширить сырьевую базу производства строительных материалов. Научные данные по обоснованию утилизации отвалных доменных шлаков в производстве ШЩВ ограничены. Известны работы В. Д. Глуховского [3; 4] по разработке и определению свойств ШЩВ на основе гранулированных шлаков. Активность шлаков обеспечивается наличием стекловидной фазы, способной взаимодействовать с щелочными компонентами: каустической или кальцинированной содой,

поташом, растворимым силикатом натрия и др. Также используются попутные продукты промышленности: плав щелочей (содовое производство); содощелочной плав СЩП (производство капролактама); содопоташная смесь (производство глинозема); цементная пыль и т. п. Использование щелочесодержащих отходов позволяет получать значительные объемы ШЩВ [5].

ШЩВ во многом отличаются от традиционных вяжущих и цементов по химическому, минералогическому составу, структуре, характеристике новообразований. Главнейшие отличия сводятся к следующему [6; 7]: отсутствие в новообразованиях свободной извести и высокоосновных гидросиликатов кальция, наличие щелочных щелочно-щелочноземельных алюмосиликатных новообразований и постоянной высокощелочной среды, стойкость новообразований, малая их растворимость, стабильность структуры во времени, повышенная плотность затвердевшего камня, обилие гелевидных масс, преобладание гелевых пор и микропор, замкнутая пористость, округлая форма пор.

Полученные ранее результаты [8; 9] по минералогическому и оксидному составам отвальных доменных шлаков, их модульная классификация, наличие гидравлически активных минералов и аморфной фазы свидетельствуют о принципиальной возможности их использования в производстве вяжущих веществ наряду с гранулированными доменными шлаками. Согласно этим критериям средние пробы отвальных доменных шлаков ПАО «Мариупольский металлургический комбинат имени Ильича» (ММК), ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог» («АрселорМиттал») могут быть перспективными для получения ШЩВ.

Настоящая работа выполнена с целью обоснования сырьевой ценности отвальных доменных шлаков ряда металлургических предприятий Украины, расширения сырьевой базы производства ШЩВ за счет применения продуктов техногенного происхождения. В работе для приготовления ШЩВ использованы отвальные доменные шлаки ММК, «АрселорМиттал».

## Экспериментальная часть

Представительские пробы доменных шлаков отбирались в соответствии с правилами, изложенными в рекомендациях [10]. Рассеивание на гранулометрические фракции проводилось с помощью набора сит.

В работе использованы физико-химические методы исследования: рентгенофазовый анализ и электронно-зондовый микроана-

лиз. Минералогический состав ШЩВ определен с помощью рентгенофазового анализа. Первичный поиск фаз выполнен по карте PDF-1 [11]. Результаты поиска подтверждены расчетами по методу Ритвельда с использованием программы FullProf [12].

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

Отвальные доменные шлаки измельчали на шаровой мельнице до удельной поверхности  $S_{уд} = 2700 \div 4950 \text{ см}^2/\text{г}$ . Для затворения использовали СЦП, представляющий водный раствор с массовыми долями компонентов, %: 33,7  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 0,71  $\text{NaOH}$ . Водовязущее отношение равно 0,33. Плотность раствора СЦП  $1,185 \text{ г}/\text{см}^3$  соответствует оптимальному интервалу  $\rho = 1,15 \div 1,20 \text{ г}/\text{см}^3$  [7]. Определение консистенции вязущего теста проводили методом расплыва стандартного конуса на вибростол. Из вязущего теста формовали кубики  $2 \times 2 \times 2 \text{ см}$  и уплотняли на лабораторном вибростол с частотой 3000 кол./мин. Прочность образцов (ШЩВ) определяли на прессе марки Р-5 с тремя шкалами чувствительности давления, кН: 0—10; 0—25; 0—50. Скорость прессования 3 мм/мин.

## Результаты и их обсуждение

Утилизация доменных шлаков в производстве строительных материалов возможна при соответствии их состава определенным требованиям. Наиболее целесообразно использование основных шлаков ( $M_o > 1$ ) [7]. В этом случае независимо от условий твердения ШЩВ может использоваться щелочной компонент любой группы:  $\text{NaOH}$  (I группа) и СЦП (II группа). Выбранные шлаки соответствуют этому критерию (табл. 1).

Согласно модулю активности  $M_a$  исследованные шлаки относятся к активным. По соотношению оксидов  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  практически во всех шлаках завышен рекомендуемый интервал 0,5—2,0. При этом  $M_a$  и  $M_o$  не выходят за пределы рекомендуемых оптимумов. Согласно данным показателям для получения ШЩВ возможно использовать отвальные доменные шлаки без рассеивания на фракции.

Изученные отвальные доменные шлаки отличаются достаточно высоким содержанием гидравлически активных минералов: бредигита, окерманита, псевдоволластонита, что указано в табл. 1.

Характеристики отвальных доменных шлаков и ШЩВ,  
полученных на их основе

Характеристика шлаков					Характеристики ШЩВ		
Металлургический комбинат	$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} = 0,5 \div 2,0$ [7]	$\frac{M_a}{\text{SiO}_2} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} = 0,1 \div 0,6$ [7]	$M_o$	Массовая доля гидравлически активных минералов, %	$R_{сж}$ (МПа) при воздушно-сухом твердении в ШЩВ через интервал времени, сут		
					7	28	90
«Арселор-Миттал»	3,14	0,12	1,33	43,6	19,9	18,15	28,68
ММК	2,23	0,12	2,14	33,7	1,4	15,19	25,58

Результаты рентгенофазового анализа ШЩВ, полученных на основе средних проб отвальных доменных шлаков ММК и «АрселорМиттал», приведены в табл. 2. В скобках указаны стандартные отклонения величин, полученные в результате уточнения, которые следует считать нижним пределом ошибки определения. Уточнение многофазной системы является довольно сложной задачей, при решении которой 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. 2 величин в 2—3 раза превосходит стандартные отклонения.

Ввиду довольно большого числа фаз в каждом образце микроструктурные характеристики фаз определить не удалось. Образцы ШЩВ, приготовленные на основе отвальных шлаков «АрселорМиттал» и ММК, существенно отличаются друг от друга по минералогическому составу. Следует отметить, что образцы являются плохо закристаллизованными и, кроме того, количество фаз в них больше, чем указано в табл. 2, а учет всех фаз невозможен ввиду ограничений на число уточняемых фаз в программе и, видимо, отсутствия структурных данных по новым фазам, содержащимся в этих образцах. Образцы ШЩВ на основе отвальных шлаков «АрселорМиттал» на 28 и 90 сутки твердения сходны по своему составу и характеризуются высокой степенью превращения минералов исходных шлаков. По сравнению со шлаками в ШЩВ уменьшилось содержание ранкинита и ларнита, не обнаружены минералы окерманит, бредигит, яacobсит и микроклин. Вместо сребродольскита  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$

Таблица 2

## Результаты рентгенофазового анализа образцов ШЩВ

Фаза шлака после твердения	Содержание фаз, %, образцов из шлака предприятия после твердения в течение, сут			
	«Арселор-Миттал»		ММК	
	28	90	28	90
Ларнит $\beta$ -Ca <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> )	14,4 (8)	17,2 (1)		
Ранкинит Ca <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	9,6 (1)	10,3 (9)	14,0 (4)	13,6 (3)
Хатрурит Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	11,6 (4)	12,2 (5)		
Деллаит Ca <sub>6</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )(SiO <sub>4</sub> )(OH) <sub>2</sub>	7,1 (8)	6,1 (9)		
Наколит NaHCO <sub>3</sub>	2,6 (6)			
Гидрокалюмит Ca <sub>8</sub> Al <sub>4</sub> (OH) <sub>24</sub> (CO <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>1,6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub>	16,6 (7)	11,0 (7)		
Кальцит CaCO <sub>3</sub>	8,0 (5)	5,9 (4)	7,3 (2)	6,51 (19)
Рихтерит K <sub>0,954</sub> (Ca <sub>1,02</sub> Na <sub>0,98</sub> )Mg <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>	8,6 (4)	11,8 (5)		
Нортупит Na <sub>3</sub> Mg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	1,6 (4)	4,2 (6)		
Клиноэнстатит MgSiO <sub>3</sub>	4,7 (6)	5,6 (1)		
Гематит Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,3 (3)	2,5 (3)		
Ca <sub>2</sub> Fe <sub>9</sub> O <sub>13</sub>	4,7 (5)	4,5 (7)		
Фторапофиллит KCa <sub>4</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub> F(H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub>	4,3 (5)	6,1 (6)		
Доусонит NaAl(OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> )	4,0 (4)	2,9 (4)		
Геленит Ca <sub>2</sub> Al(Al,Si) <sub>2</sub> O <sub>7</sub>			37,8 (6)	37,3 (6)
Псевдоволластонит CaSiO <sub>3</sub>			10,5 (2)	9,9 (2)
Бредигит Ca <sub>14</sub> Mg <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>8</sub>			10,5 (3)	7,9 (2)
Кварц SiO <sub>2</sub>			4,68 (12)	3,35 (11)
Окерманит Ca <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>			5,7 (4)	6,7 (4)
Катоит Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub>			0,20 (4)	0,35 (8)
Киллалаит Ca <sub>6,43</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>16</sub> H <sub>3,17</sub>			2,9 (4)	4,4 (3)
Мусковит K <sub>0,94</sub> Na <sub>0,06</sub> Al <sub>1,83</sub> Fe <sub>0,17</sub> Mg <sub>0,03</sub> (Al <sub>0,91</sub> Si <sub>3,09</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>1,65</sub> O <sub>0,12</sub> F <sub>0,23</sub>			0,23 (5)	0,53 (14)
Na <sub>4</sub> CaSi <sub>3</sub> O <sub>9</sub>			1,7 (2)	2,69 (17)
Стеллерит Ca <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>14</sub> O <sub>36</sub> ·14H <sub>2</sub> O			0,38 (12)	0,65 (13)
Гейлюссит Na <sub>2</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O			4,1 (3)	4,2 (3)
Микроклин KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>				2,86 (17)

зарегистрирована другая кальциферратная фаза  $\text{Ca}_2\text{Fe}_9\text{O}_{13}$ . Обнаруженные в ШЩВ минералы можно разделить на два вида: цементные фазы, характерные для доменных шлаков, и продукты взаимодействия исходных минералов шлака с щелочным компонентом или углекислым газом воздуха. ШЩВ характеризуется присутствием цементных фаз с высоким содержанием кальция (ранкинит, хатрурит, деллаит), во время твердения увеличивается содержание ларнита, ранкинита и хатрурита. Натрий- и карбонатсодержащие фазы ШЩВ (рихтерит, нортупит, доусонит, гидрокальюмит) отсутствовали в случае затворения шлаков водой. Содержание рихтерита и нортупита увеличивается в процессе твердения. Образцы отвальных шлаков «Арселор-Миттал» являются перспективными для получения на их основе ШЩВ со щелочным компонентом — СЩП. Образцы шлака ММК и ШЩВ на их основе выявляют значительное сходство по составу. Видимо, степень превращения исходных шлаков при обработке СЩП в этих образцах невелика. Общие для шлака и ШЩВ минералы — кварц, псевдоволластонит, окерманит, микроклин, содержание двух последних фаз в ШЩВ ниже по сравнению со шлаком. Претерпели превращение и отсутствуют в составе ШЩВ энстатит, иллит, фторапатит. В ШЩВ обнаружены новые фазы, которые не были зарегистрированы в шлаках: геленит (высокое содержание), кальцит, катоит, киллалаит, мусковит, стеллерит, гейлюссит и  $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ . Присутствуют в незначительных количествах натрий- и гидроксидсодержащие фазы (табл. 2).

Испытания образцов ШЩВ на прочность при сжатии ( $R_{сж}$ ) проводились в сроки твердения, сут: 7, 28 и 90. Агентом затворения шлака являлся СЩП. В табл. 1 представлены результаты по испытанию прочности образцов ШЩВ, приготовленных на СЩП. Наблюдается возрастание прочности ШЩВ в поздние сроки, что особенно отчетливо наблюдается на 90 сутки твердения.

Соединения натрия влияют на прочность минералов шлаков  $\text{C}_3\text{S}$  и  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  согласно следующему ряду [7]:



так как шлаки в основном состоят из двух- и трехосновных силикатов Са, то становится понятным увеличение  $R_{сж}$  для ШЩВ на СЩП. При использовании основных шлаков и затворяющих агентов — карбонатов щелочных металлов протекает активная

реакция катионного обмена, приводящая к образованию карбонатов щелочноземельных металлов и едких щелочей.

Прочность образцов ШЩВ на СЩП также выше прочности ШЩВ, затворенных 20 % раствором щелочи, которые были изучены нами ранее [13]. Так как СЩП представляет собой концентрированный раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaOH}$ , то, видимо, на прочностных характеристиках сказывается комбинированный эффект двух компонентов, в результате чего происходит обращение ряда соединений натрия.

## Выводы

Выполнены исследования и доказана целесообразность использования отвальных доменных шлаков для получения ШЩВ, что значительно расширяет сырьевую базу производства ШЩВ и их номенклатуру.

Установлено, что основными минералами ШЩВ на основе отвальных доменных шлаков являются натрийсодержащие фазы, продукты гидратационного твердения, карбонаты и безводные алюмосиликаты Са и Mg. Прогнозируется длительность нарастания прочности ШЩВ во времени.

Показано, что по минералогическому составу ШЩВ на основе отвальных доменных шлаков занимают промежуточное место между портландцементами и ШЩВ на основе гранулированных доменных шлаков.

Зарегистрирована высокая активность ШЩВ на основе отвальных доменных шлаков ОАО «АрселорМиттал» и ПАО «ММК».

## Библиографический список

1. Рекус И. Г. Основы экологии и рационального природопользования / И. Г. Рекус, О. С. Шорина. — М. : Изд-во МГУП, 2001. — 146 с.
2. Переработка шлаков и безотходная технология в металлургии / М. И. Панфилов, Я. Ш. Школьник, Н. В. Орининский, [и др.]. — М. : Металлургия, 1987. — 238 с.
3. Глуховский В. Д. Шлакощелочные цементы и бетоны / В. Д. Глуховский, В. А. Пахомов. — К. : Будивельник, 1978. — 184 с.
4. Глуховский В. Д. Исследование и внедрение в производство шлакощелочных вяжущих, бетонов и конструкций на их основе / В. Д. Глуховский, Г. С. Ростовская. — К. : Общ. «Знание», 1989. — 180 с.
5. Бутт Ю. М. Химическая технология вяжущих материалов : учебник для вузов / Ю. М. Бутт, М. М. Сычев, В. В. Тимашев. — М. : Высш. шк., 1980. — 472 с.

6. Рациональные пути использования сталеплавильных шлаков / [Н. А. Шаповалов, Л. Х. Загороднюк, И. В. Тикунова, А. Ю. Шекина] // Фундаментальные исследования. — 2013. — № 1 (часть 2). — С. 439—443.

7. Шлакощелочные вяжущие и мелкозернистые бетоны на их основе / под общ. ред. В. Д. Глуховского. — Ташкент : Узбекистан, 1980. — 482 с.

8. Хоботова Э. Б. Отвальный доменный шлак как сырьевой компонент вяжущих веществ / Э. Б. Хоботова, Ю. С. Калмыкова // Экология и пром-сть. — 2011. — № 1. — С. 35—40.

9. 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.

10. Радиационно-гигиеническая оценка строительных материалов, используемых в гражданском строительстве УССР. — К., 1987. — 21 с.

11. 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. (Eng.)

12. 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.)

13. Хоботова Э. Б. Использование доменных шлаков в производстве вяжущих веществ / Э. Б. Хоботова, Ю. С. Калмыкова // Екологічний інтелект — 2013 : міжнар. науч.-техн. конф., зб. матеріалів доповідей. Дніпропетровськ, 14—15 травня, 2013. — С. 108—109.

*Рецензент к. т. н. Савина Л. К.*