

*Д-р хим. наук Э. Б. Хоботова, Ю. С. Калмыкова  
(Харьковский национальный автомобильно-дорожный  
университет, г. Харьков, Украина)*

## **Сравнительный анализ химико- минералогического состава отвального и гранулированного доменного шлака**

### **Введение**

Обострение экономических и экологических проблем Украины, которое наблюдается в наше время, требует разработки новых, менее энергоемких технологий переработки отходов. В основном они представляют собой материалы, являющиеся полуфабрикатами или исходными компонентами других производств. Ярким примером такого положения является металлургия. Так, ежегодный выход металлургических шлаков достигает: доменных — 44 %, сталеплавильных — 17, ферросплавных — 15% от объемов производства металлов и сплавов [1]. Отходы металлургической промышленности, попадая в отвалы и хвостохранилища, занимают сотни гектаров плодородной земли, загрязняют воздушный бассейн, почву, отрицательно воздействуют на здоровье человека и природу. В то же время металлургические шлаки, после определения их полезных технических свойств, являются ценным продуктом для использования их в строительстве. Ранее нами исследованы минералогический, элементный и оксидный составы отвальных доменных шлаков ПАО «Мариупольский металлургический комбинат имени Ильича», ОАО «Днепропетровский металлургический комбинат им. Ф. Э. Дзержинского», охарактеризованы их гидравлические свойства и сделаны рекомендации по утилизации в производстве вяжущих веществ [2; 3]. На металлургических предприятиях образуются и отвальные, и гранулированные доменные шлаки. На примере доменных шлаков ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог» проведено сравнение их химического и минералогического составов и свойств.

Целью работы являлось проведение сравнительного анализа минералогического, элементного и радионуклидного составов гранулированного и отвального доменного шлака и определение направлений их использования в производстве вяжущих материалов.

## Экспериментальная часть

Методами исследования являлись: рентгенофазовый, гамма-спектрометрический анализ и электронно-зондовый микроанализ.

Минералогический состав отдельных гранулометрических фракций определялся с помощью рентгенофазового анализа [4], выполненного на порошковом дифрактометре «Siemens D500» в медном излучении с графитовым монохроматором. Полнопрофильные дифрактограммы измерялись в интервале углов  $5 < 2\theta < 120^\circ$  и временем накопления 30 с в каждой точке. Первичный поиск фаз выполнен по картотеке PDF-1 [5], после чего проведен расчет рентгенограмм по методу Ритвельда с использованием программы FullProf [6].

Элементный и оксидный состав шлаков определен методом электронно-зондового микроанализа (EPMA) на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LV с системой рентгеновского микроанализа INCA.

Для исследования радиационных особенностей доменного шлака использован гамма-спектрометрический анализ, выполненный на сцинтиляционном гамма-спектрометре СЕГ-001 «АКП-С». Для обработки результатов измерений использовалось программное обеспечение Akwin.

## Результаты рентгенофазового анализа

### *Гранулированный доменный шлак*

Полученные дифрактограммы фракций  $< 0,63$  мм и  $1,25$ — $2,5$  мм гранулированного доменного шлака в значительной степени сходны, тогда как дифрактограммы образцов фракции  $> 10$  мм белого и серого цвета заметно отличаются как от них, так и между собой. Результаты поиска в картотеке PDF-1 подтвердили эти различия и нуждались в подтверждении расчетами по методу Ритвельда. В табл. 1 приведены массовые доли каждой из найденных в образцах фаз. Расчет микроструктурных характеристик показал отсутствие уширения пиков во всех образцах, то есть средний размер частиц превышает верхний предел обнаружения, примерно  $> 500$  нм, заметные микронапряжения отсутствуют.

Полученные результаты позволяют утверждать, что шлаки ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог» существенно отличаются от ранее исследованных шлаков. Важнейшим из отличий является

то, что во фракциях < 0,63 мм и 1,25—2,5 мм отсутствуют силикатные минералы. Шлаки не являются химически инертными, что, видимо, обусловлено наличием в них сульфида кальция и кальцита. Можно предположить, что эти компоненты шлака при взаимодействии с атмосферными осадками реагируют как с водой, так и между собой, создавая в массе шлака химически агрессивную среду, при действии которой на остальные компоненты шлака образуются новые компоненты, не являющиеся кристаллическими, и эти последние могут постепенно вымываться водой из основной массы шлака.

Таблица 1

Результаты рентгенофазового анализа гранулометрических фракций гранулированного и отвального доменного шлака ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог»

Фаза	Массовая доля минералов (%) в гранулометрических фракциях, мм				
	гранулированный шлак				отвальный шлак
	< 0,63	1,25—2,5	> 10, цвет		
белый			серый	средняя проба	
Кварц $\text{SiO}_2$	8,6	7,7	—	—	—
Альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	14	0,97	—	—	—
Кальцит $\text{CaCO}_3$	9,3	9,3	5,3	33,2	—
Геленит $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7$	—	—	55,9	24,5	—
Окорманит $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7^*$	—	—	9,5	5,5	10,0
Микроклин $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	—	—	—	6,5	2,5/400
Ранкинит $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$	—	—	28,9	4,8	16/102
Псевдоволластонит $\alpha\text{-CaSiO}_3^*$	—	—	—	4,3	—
Ольдгамит $\text{CaS}$	—	—	0,48	15,1	—
Мервинит $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$	—	—	—	6,1	—
Бредингит $\alpha'\text{-Ca}_2\text{SiO}_4^*$	—	—	—	—	1,6
Сребродольскит $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	—	—	—	—	29,8/141
Якобсит $\text{MnFe}_2\text{O}_4$	—	—	—	—	8,5/418
Ларнит $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4^*$	—	—	—	—	32/90

\* Гидравлически активные минералы.

Данные количественного фазового анализа, приведенные в табл. 1, относятся только к кристаллической части соот-

ветствующих образцов. Однако наличие аморфных продуктов хорошо видно на рентгенограммах порошка и гранул шлака в виде размытого максимума на фоне в области углов  $20\text{--}40^\circ$ . Дополнительным аргументом в пользу этого утверждения может служить различие составов мелких и крупных фракций шлака. Единственным общим компонентом для них является кальцит. Крупные фракции шлака существенно отличаются по содержанию найденных в них фаз от фракций  $< 0,63$  мм и  $1,25\text{--}2,5$  мм. Основными фазами во фракции  $>10$  мм белого цвета являются геленит и ранкинит, а в образцах серого цвета — кальцит, геленит и ольдгамит. Соответственно, примесными фазами в первом случае являются кальцит, окерманит и ольдгамит, во втором — окерманит, микроклин, ранкинит, псевдоволластонит и мервинит. Геленит и окерманит являются изоструктурными минералами, в которых магний и алюминий находятся в тетраэдрическом окружении. При уточнении рентгенограмм найдено, что часть атомов магния в структуре окерманита замещены атомами марганца: 19 % в образцах белого цвета и 32 % — серого. По содержанию гидравлически активных минералов фракции  $>10$  мм разных цветов примерно одинаковы: белого цвета 9,5 % окерманит; серого цвета — 5,5 % окерманит и 4,3 % псевдоволластонит.

### *Отвальный доменный шлак*

Средняя проба отвального доменного шлака ОАО «Арселор-Миттал Кривой Рог» по составу весьма существенно отличается от проб гранулированного шлака. Основными фазами являются ларнит и железосодержащая фаза сребродольскит, в заметных количествах присутствуют ранкинит, окерманит и железомарганцевая шпинель якобит. В малых количествах найдены микроклин и бредигит.

В отличие от гранулированного доменного шлака данного предприятия, отвальный шлак содержит гораздо больше гидравлически активных минералов — 43,6 %: 10 % окерманита, 1,6 % бредигита и 32 % ларнита. Судя по минералогическому составу, отвальный шлак может проявлять более высокую активность при взаимодействии с водой. Данное обстоятельство опровергает общепринятое мнение о существенно низкой гидравлической активности отвальных доменных шлаков по сравнению с гранулированными шлаками и подтверждает целесообразность обязательной оценки гидравлических свойств шлаков перед их использованием в качестве компонентов строительных материалов.

## Результаты электронно-зондового микроанализа

Химический элементный состав образцов гранулированного и отвального доменного шлака ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог» приведен в табл. 2. Можно отметить некоторые различия между результатами минералогического (табл. 1) и химического элементного анализа. Например, присутствие серы во фракциях < 0,63 мм и 1,25—2,5 мм гранулированного шлака и в средней пробе отвального шлака, в то время как в данных образцах не зарегистрированы серосодержащие минералы. Аналогично по другим элементам: Mg обнаружен по фракции 1,25—2,5 мм; К — фракция 1,25—2,5 мм и > 10 мм образец белого цвета; Mn — фракция <0,63 мм и 1,25—2,5 мм; Ti — средняя проба отвального шлака.

Таблица 2

Результаты электронно-зондового микроанализа образцов гранулированного и отвального доменного шлака ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог»

Элемент	Массовая доля элемента (%) в гранулометрической фракции доменного шлака, мм				
	гранулированного				отвального средняя проба
	< 0,63	1,25—2,5	> 10, цвет		
			белый	серый	
Si	12,053	15,596	5,964	12,165	7,37
Ca	14,683	15,535	57,770	43,834	35,42
Al	2,051	2,289	0,731	2,385	1,01
Fe	—	—	—	—	15,38
S	0,415	0,526	0,607	0,774	0,80
Mg	2,037	3,016	1,939	3,272	1,83
K	1,632	1,573	0,251	0,650	0,28
Na	7,764	6,116	—	—	—
Cl	20,779	13,950	—	—	—
Mn	5,795	5,439	—	—	5,34
Ti	—	—	—	—	0,19
O	32,790	35,959	32,742	36,924	33,10

Фракции гранулированного шлака также различаются между собой по элементному составу, что ранее отмечено и для минералогического состава (табл. 1). Массовая доля кальция существенно выше в крупных фракциях, чем в мелких. В образцах фракции >10 мм отсутствуют Na и Cl.

Сравнение элементного состава гранулированного (фракции > 10 мм) и отвального доменного шлаков показывает их незна-

чительное отличие, а именно: в отвальном шлаке меньше массовая доля Са, зато присутствуют железо и марганец.

Различие химического и минералогического составов шлаков можно объяснить присутствием соединений в аморфном состоянии, что косвенно подтверждается волнообразностью отдельных участков дифрактограмм.

Морфология поверхности частиц шлака меняется в зависимости от способа его охлаждения. Поверхность частиц отвального шлака по сравнению с гранулированным более разрыхленная, с большим количеством осколочного материала. Для гранулированного шлака можно отметить наличие аморфного состояния. Мелкие фракции гранулированного шлака имеют более гладкую поверхность. Образцы фракции  $>10$  мм состоят как бы из отдельных спеченных частиц, выходящих на поверхность. Причем размер и форма конгломератов для образцов белого и серого цвета отличаются, что объясняется различными минералогическими составами. Различная величина кристаллитов и их морфология определяют напряжения в шлаковом стекле и влияют на реакционную способность фракции.

## Радиоактивные свойства шлаков

Результаты гамма-спектрометрического анализа гранулированного и отвального доменного шлака ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог», приведенные в табл. 3, показывают, что отвальный и гранулированный шлаки одного предприятия существенно отличаются по радионуклидному составу и уровню радиоактивности. Сравнение результатов по средним пробам показывает, что  $S_{эф}$  отвального шлака в 7,7 раза ниже, чем гранулированного, он не содержит  $^{40}\text{K}$ , а активность  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{232}\text{Th}$  соответственно в 6,6 и 8,8 раза ниже.

Средняя активность  $^{40}\text{K}$  в гранулированном шлаке меньше таковой для топливных шлаков (462 Бк/кг) и выше, чем  $S_{\text{K-40}}$  конверторных (122 Бк/кг), фосфорных шлаков (115 Бк/кг) и шлаков цветной металлургии (111 Бк/кг) [7].

Для  $^{226}\text{Ra}$  наблюдается следующая зависимость: величина  $S_{\text{Ra-226}}$  средней пробы гранулированного шлака выше в сравнении с топливными шлаками (72 Бк/кг), шлаками цветной металлургии (23 Бк/кг) и конверторными шлаками (20 Бк/кг), но ниже, чем  $S_{\text{Ra-226}}$  фосфорных шлаков (192 Бк/кг) [7]. Активность  $^{226}\text{Ra}$  выше, чем во всех вышеописанных отвальных доменных шлаках.

Таблица 3

Результаты гамма-спектрометрического анализа фракций доменных шлаков  
ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог»

Гранулометрическая фракция, мм	$C_{эф.}$ , Бк/кг	$C_i$ , Бк/кг (массовая доля, %)		
		$^{40}\text{K}$	$^{226}\text{Ra}$	$^{232}\text{Th}$
Отвальный доменный шлак				
Средняя проба	16,5	—	12,8 (82,0)	2,8 (18,0)
Гранулированный доменный шлак				
Средняя проба	127	116 (51,4)	85,1 (37,7)	24,5 (10,9)
> 10 мм	117	209 (69,5)	67,1 (22,4)	24,3 (8,1)
> 10 мм, цвет серый	140	354 (77,9)	71,3 (15,7)	29,2 (6,4)
> 10 мм, цвет белый	91,4	95,4 (55,3)	57,8 (33,5)	19,4 (11,3)
5—10 мм	119	244 (72,9)	65,4 (19,6)	25,1 (7,5)
2,5—5 мм	131	269 (72,8)	74,6 (20,2)	25,7 (7,0)
1,25—2,5 мм	153	369 (76,5)	87,7 (18,2)	25,5 (5,3)
0,63—1,25 мм	157	368 (75,9)	88,6 (18,3)	28,3 (5,8)
< 0,63 мм	161	391 (76,7)	90,6 (17,8)	28,3 (5,6)

Среднее значение  $C_{\text{Th-232}}$  в гранулированном шлаке ниже, чем для топливных (63 Бк/кг), однако превышает среднюю величину  $C_{\text{Th-232}}$  в конверторных шлаках (6 Бк/кг) и фосфорных шлаках (17 Бк/кг) и близко к активности  $^{232}\text{Th}$  в шлаках цветной металлургии (25 Бк/кг) [7].

Эффективная удельная активность различных гранулометрических фракций гранулированного шлака варьирует и превышает пределы погрешности измерения, чем данный шлак отличается от рассмотренных выше шлаков. В отличие от выше рассмотренных шлаков наивысшие значения  $C_{эф.}$  зарегистрированы для мелких фракций < 0,63 мм и 0,63—1,25 мм.  $C_{эф.}$  фракции < 0,63 мм в 1,27 раза выше по сравнению со средней пробой и в 1,37 раз — в сравнении с фракцией > 10 мм. Наиболее радиационно-чистыми являются крупные фракции > 5 мм. Однако во фракции > 10 мм минералы серого и белого цвета имеют различную радиоактивность.  $C_{эф.}$  минералов серого цвета в 1,5 раза выше, чем минералов белого цвета.

Активность всех радионуклидов во фракциях гранулированного шлака коррелирует с изменением  $C_{эф.}$  Радионуклидный состав фракций отличается друг от друга, особенно существенно по изотопу  $^{40}\text{K}$ . Значительный рост  $C_{\text{K-40}}$  отмечен для фракций > 10 мм (серый цвет), 1,25—2,5 мм и особенно для фракции < 0,63 мм. Для самой мелкой фракции отмечено превышение

$C_{K-40}$  в 1,87 раза по сравнению с фракцией  $>10$  мм (усредненное значение).

Активность  $^{232}\text{Th}$  существенно не изменяется.  $C_{\text{Ra-226}}$  увеличивается в 1,35 раза с повышением дисперсности фракций и достигает величины 90,6 Бк/кг. Это может представлять опасность увеличения радоновыделения при использовании фракции  $<0,63$  мм в качестве компонента строительных материалов. Согласно величине  $C_{\text{эф}}$  шлаки и их отдельные фракции относятся к первому классу радиационной опасности, для которого  $C_{\text{эф}}$  не превышает величины 370 Бк/кг [8]. Подобные материалы могут использоваться в строительстве без ограничения.

### Заключение

Исходя из полученных экспериментальных данных, можно сделать следующие выводы:

- отвалный доменный шлак является радиационно-чистым и может быть использован для производства строительных материалов без ограничений;
- доказаны высокие гидравлические свойства минералов шлака и его аморфной составляющей.

### Библиографический список

1. *Голдовская Л. Ф.* Химия окружающей среды / Л. Ф. Голдовская. — М. : Мир; Бином. Лаборатория знаний, 2007. — 295 с.
2. *Хоботова Э. Б.* Отвалный доменный шлак как сырьевой компонент производства вяжущих веществ / Э. Б. Хоботова, Ю. С. Калмыкова // Экология и пром-сть. — 2011. — № 1. — С. 35—40.
3. *Калмыкова Ю. С.* Перспективы использования отвалных доменных шлаков как компонентов вяжущих веществ / Ю. С. Калмыкова // Экологич. и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов : сб. науч. тр. XVIII междунар. науч.-техн. конф. — Х. : УкрВОДГЕО, 2010. — С. 73—80.
4. *Бокий Г. Б.* Рентгеноструктурный анализ / Г. Б. Бокий, М. А. Порай-Кошиц. — М. : Изд-во МГУ, 1964. — Т. 1. — 620 с.
5. JCPDS PDF-1 File [Electronic resource] // ICDD: The International Center for Diffraction Data, release 1994. PA, USA. — Access mode: <http://www.icdd.com/>. — Title screen.
6. *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. — Access mode: [http://www.fkf.mpg.de/xray/CPD\\_Newsletter/cpd20.pdf/](http://www.fkf.mpg.de/xray/CPD_Newsletter/cpd20.pdf/). — Title screen.
7. *Крисяк Э. М.* Радиационный фон помещений / Э. М. Крисяк. — М. : Энергоатомиздат, 1989. — 120 с.
8. Нормы радиационной безопасности Украины (НРБУ-97) и основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений. — К., 1998. — 159 с.

*Рецензент к. г. н. Привалова Н. Г.*