

Министерство образования и науки Украины

ХАРЬКОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ АВТОМОБИЛЬНО-
ДОРОЖНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Э. Б. ХОБОТОВА
Ю. С. КАЛМЫКОВА

**ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ ПРИ
УТИЛИЗАЦИИ ОТВАЛЬНЫХ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ В
ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

(монография)

Харьков
ХНАДУ
2014

УДК 504.064.4:658.567.3
ББК 28.08:38.39
Х 68

Рецензенты:

В.И. Ларин, д. х. н., проф., директор Научно-исследовательского института химии при Харьковском национальном университете им. В.Н. Каразина;

А. М. Касимов, д. т. н., проф., главный научный сотрудник государственного предприятия «Украинский научно-технический центр металлургической промышленности «Энергосталь»;

С.Н. Толмачев, д. т. н., доц. кафедры технологии дорожно-строительных материалов Харьковского национального автомобильно-дорожного университета

Х 68 Защита окружающей природной среды при утилизации отвальных доменных шлаков в производстве строительных материалов: монография / Э.Б. Хоботова, Ю.С. Калмыкова. – Харьков: ХНАДУ, 2014. – 233 с. (на русском языке)

В работе развито научное направление по выявлению полезных свойств промышленных отходов с обеспечением их дальнейшей утилизации в качестве строительных материалов. Обоснованы критерии практического использования твердых промышленных отходов в производстве вяжущих материалов. Представлены практические разработки, обеспечивающие сокращение материальных и топливно-энергетических затрат и характеризующиеся высоким экономическим эффектом.

У роботі розвинуто науковий напрям з виявлення корисних властивостей промислових відходів із забезпеченням їх подальшої утилізації як будівельних матеріалів. Обґрунтовано критерії практичного використання твердих промислових відходів у виробництві в'язучих матеріалів. Представлені практичні розробки, що забезпечують скорочення матеріальних і паливно-енергетичних витрат і характеризуються високим економічним ефектом.

УДК 504.064.4:658.567.3
ББК 28.08:38.39
© Хоботова Э.Б.,
Калмыкова Ю.С., 2014
© ХНАДУ, 2014

ВВЕДЕНИЕ

В Украине традиционно сложилась система природопользования с экстремально высокими техногенными нагрузками на окружающую природную среду (ОПС), накоплением больших объемов промышленных отходов (ПО), что особенно характерно для регионов с развитой металлургической и горнодобывающей отраслями промышленности. Однако ПО при их рациональной переработке перестают быть отбросами и могут рассматриваться как полуфабрикаты и ценные исходные материалы для других отраслей промышленности. Успешное решение экологических проблем невозможно без внедрения ресурсосберегающих технологий, включающих утилизацию ПО с учетом их специфических свойств. Качественные характеристики техногенных отходов должны отвечать определенным требованиям, тогда ПО превращаются в попутные продукты – техногенное сырье и весь комплекс «производство – потребление» будет характеризоваться высокими экологическими показателями. Достижимый экономический эффект обусловлен экономией капитальных вложений на производство нерудных материалов, сокращением объемов отвалов и затрат на транспортировку ПО, ликвидацией потерь в народном хозяйстве, связанных с отчуждением территорий под отвалы с их последующей рекультивацией. Необходимым условием при решении проблемы накопления отвальных доменных шлаков как разновидности ПО путём их утилизации является объединение экологического и ресурсного аспектов для обеспечения экологической безопасности. Использование отвальных доменных шлаков в производстве строительных материалов позволяет решить несколько актуальных проблем: обеспечить экономию природных сырьевых ресурсов, повысить эффективность производства, улучшить экологический баланс промышленных регионов, сократить отвод земельных угодий под отвалы, применить современные ресурсосберегающие технологии для производства эффективных вяжущих материалов.

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 производства уже известных и разработки новых вяжущих веществ.

Одним из путей является определение ресурсной ценности и путей использования ПО в производстве вяжущих. Наиболее широко при изготовлении портландцемента и шлакопортландцемента (ШПЦ) 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 должно базироваться 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.

Основным потребителем шлаков различного происхождения является строительная индустрия. При этом использование промышленных отходов в строительных композициях различного состава ставит перед исследователями проблему изучения их радиоактивных свойств, так как бесконтрольное использование отходов производства может привести к повышению доз облучения населения.

В литературе данные о радиоактивности промышленных отходов очень ограничены. Приводятся средние эффективные удельные активности представительских проб шлаков и зол различного происхождения. Данные о радиоактивных свойствах гранулометрических фракций шлаков отсутствуют. Вместе с тем, необходимо исследовать корреляцию радиоактивности отдельных шлаковых фракций и их химического состава, поскольку непостоянство состава отходов создает определенные трудности при их вторичном использовании.

Накопление банка минералогической и петрографической информации по отходам производства может способствовать улучшению качества и совершенствованию технологии производства вяжущих материалов, созданию новых материалов и повышению эффективности их применения в строительстве.

Актуальность этой проблемы определяется недостатком кондиционного сырья для производства неорганических вяжущих материалов в Украине. Близость минералогического состава шлаков промышленного производства неорганическим строительным материалам позволяет рассматривать их как техногенные залежи полезных ископаемых.

1 НАКОПЛЕНИЕ И УТИЛИЗАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ КАК ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ С УЧЕТОМ ИХ ВЛИЯНИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ ПРИРОДНУЮ СРЕДУ

1.1 Экологические проблемы накопления промышленных отходов

Развитие производительных сил вызывает стремительное вовлечение в хозяйственный оборот все большего количества природных ресурсов. Ежегодно человечество использует приблизительно 10 млрд т минеральных и почти столько же органических сырьевых продуктов [3]. Разработка залежей полезных ископаемых в мире идет быстрее, чем наращиваются их разведанные запасы. Около 70 % затрат в промышленности приходится на сырье, материалы, топливо и энергию. В то же время 10-99 % исходного сырья превращаются в отходы, сбрасываемые и загрязняющие атмосферу и водоемы [4]. Современная мировая цивилизация генерирует разнообразные по составам и все нарастающие по объемам ПО и бытовые отходы, которые оказывают губительное влияние на ОПС и человека, и являются главной причиной экологического кризиса. Катастрофические последствия влияния огромных скоплений отходов на природу особенно заметны в промышленных мегаполисах. В атмосферу поступают газообразные и твердые загрязняющие вещества в результате сгорания топлива и проведения разнообразных технологических процессов [5]. Под влиянием ПО, сосредоточенных в отвалах, загрязняется поверхностный сток, что приводит к снижению биологической продуктивности гидросферы [6]. В почве накапливаются избыточные количества губительно действующих на живые организмы соединений, в том числе канцерогенных веществ, протекают процессы деградации, нарушается жизнедеятельность почвенных микроорганизмов [7-9].

Объемы образования и накопления ПО, в том числе опасных ПО (ОПО) и токсичных отходов (ТО) на территории Украины в 3-3,5 раза превышают суммарные показатели стран Западной Европы с населением около 400 млн человек. В Украине ежегодно образуется 0,6 млрд м³ ПО [10, 11], поступающих в различные формы складирования: отвалы, хвостохранилища, терриконы, шламохранилища, отстойники и поля фильтрации, в которых

скопилось не менее 8,6 млрд м³ (около 25 млрд т) ПО, занимающих площадь около 55-130 тыс. га земель [10, 12]. В таблице 1.1 приведены сведения о накоплении и утилизации ПО в Украине.

Таблица 1.1

Объемы накопления и утилизации промышленных отходов в Украине [10]

ПО	Объемы накопления ПО
Общий объем накопления отходов	30 млрд т
Отходы угледобычи и углеобогащения	4 млрд т
Отходов на 1 человека	600 т
Отходов на 1 км ² площади	50 тыс. т
Утилизация отходов, %	10-15
Обезвреживание токсичных отходов	0,5
Утилизация отходов углеобогащения	7-8

По ориентировочным подсчетам на каждую гривну произведенного национального продукта в Украине расходуется примерно одна тонна природного вещества. При этом масса готовой продукции составляет 1-1,5 % массы сырья. Остальное предприятия выбрасывают в виде отходов производства. Наибольшую опасность для ОПС и здоровья человека представляют крупнотоннажные ПО, в том числе ТО, 95 % которых образуется и накапливается в Днепропетровской, Донецкой, Запорожской и Луганской областях [13]. По данным государственной статистической отчетности, в 2005-2012 гг. на предприятиях Украины образовалось примерно по 100 млн т/год ТО [14]. Объем их использования составил 15-30 %, уничтожения – около 1 %. Число предприятий горнодобывающей, металлургической, энергетической, химической отраслей, генерирующих ТО, превышает 3000 [15]. Общий объем накопленных ТО составляет 4,4 млрд т. Текущие затраты на их удаление и хранение достигают 350-580 млн грн/год [16]. На территории страны насчитывается более 300 накопителей ТО, построенных без требуемых средств защиты ОПС и поэтому ставших объектами экологической опасности регионального масштаба.

Размещение в Криворожском бассейне большого количества шламонакопителей общей площадью 71 км², в которых накоплено 1,4 км² ПО, вызвало подтопление земель на участке до 500 км², ухудшило техническое состояние промышленных и жилых объектов [17]. Инфильтрация техногенных вод горнодобывающей отрасли

способствует выщелачиванию солей, повышению общей минерализации воды до 20 г/дм³.

Металлургические заводы Луганской области отличаются высокими абсолютными объемами образования и накопления ПО и ОПО. По данным инвентаризации земель, на территории области зарегистрировано 620 мест удаления ПО, занимающих площадь более 150 млн м², где накоплено свыше 112 млн т ТО. Из них только 9 % отвечают экологическим и санитарным нормам [18]. Разрыв между объемами накопления и утилизации ТО в Луганской области усугубляет критическое состояние ОПС.

В Донецкой области действует 7 металлургических предприятий, генерирующих более 14 млн т/год шлаков доменного и сталеплавильного производства, т.е. примерно половину всех ПО, образующихся в стране [16,19-20].

Твердые углеродистые ПО, составляющие около половины всех твердых отходов в Украине, можно рассматривать как вторичное сырье, запасы которого очень велики и обладают большим энергохимическим потенциалом, поэтому актуально наиболее полное и экономически выгодное их использование [21-23].

Ежегодно в мировой чёрной металлургии образуется более 50 млн т железосодержащих пылей и шламов, при этом на 1 т основного продукта получают 20 кг агломерационных пылей, 18-22 кг доменных пылей и шламов, 15-16 кг конвертерных шламов, 33-44 кг прокатных шламов и окалины [24, 25]. В связи с сокращением природных запасов руд чёрных металлов, повышением цен на минеральное сырье, нарастающими экологическими проблемами вовлечение в промышленную переработку железосодержащих отходов металлургического и горнорудного производства становится одним из важнейших аспектов рационального использования минеральных ресурсов, создания малоотходных технологий, оздоровления экологической обстановки в регионах расположения предприятий горнометаллургического комплекса Украины.

По различным причинам на предприятиях металлургического комплекса Украины не все отходы вовлекаются в производство металла, что приводит к потерям сырья, загрязнению ОПС, отчуждению земель под отвалы и шламохранилища [26, 27]. В результате на основных металлургических предприятиях Украины скопилось более 180 млн т шлаков и 30 млн т железосодержащих

шламов и пылей [28-33]. Ежегодно выход шлаков черной металлургии составляет около 80 млн т [34].

Анализ проблемы вовлечения отходов в производство показывает, что отправным этапом является доступность информации об образовании и накоплении ПО, возможных направлениях и технологиях их использования в металлургической и других отраслях промышленности. Одним из главных компонентов экологически безопасного устойчивого промышленного развития являются интегрированные природоохранные технологии [35]. Однако, степень рационального использования ПО, в целом, остается весьма низкой. Рациональное решение проблемы промышленных отходов зависит от ряда факторов: вещественного состава ПО, их агрегатного состояния, количества, технологических особенностей и т.д. [36].

Наиболее эффективным решением проблемы ПО является внедрение малоотходных производств за счет принципиального изменения технологических процессов, разработки систем с замкнутым циклом, обеспечивающих многократное использование сырья [37-42]. Важность комплексного использования сырьевых материалов, при котором ПО одних производств являются исходными сырьевыми материалами других, можно рассматривать в нескольких аспектах. Во-первых, утилизация отходов позволяет решить задачи устранения вредных выбросов и охраны ОПС, освобождения земельных угодий. Во-вторых, ПО в значительной степени покрывают потребность ряда перерабатывающих отраслей в сырье. В-третьих, при комплексном использовании сырья снижаются удельные капитальные затраты на единицу продукции и уменьшается срок их окупаемости [43, 44].

Из отраслей-потребителей ПО наиболее емкой является промышленность строительных материалов. Использование промышленных отходов позволяет покрыть до 40 % потребности строительства в сырьевых ресурсах [45]. Применение промышленных отходов позволяет на 10-30 % снизить затраты на изготовление строительных материалов по сравнению с производством их из природного сырья, экономия капитальных вложений достигает 35-50 % [46]. Важнейшие виды строительных материалов, получаемые из отходов промышленности, приведены в таблице 1.2.

Наибольшее применение получили доменные шлаки черной металлургии [49]. Между тем в стройиндустрии это сырье используется недостаточно полно.

ПО, используемые в производстве строительных материалов [47, 48]

ПО	Производимые материалы
Шлаки черной металлургии: доменные мартеновские ферромарганцевые и др.	Портландцемент (производство клинкера) Портландцемент с минеральной добавкой Шлакопортландцемент Шлакощелочные вяжущие Смешанные бесцементные вяжущие Заполнители для бетонов Шлаковая вата Шлакоситаллы и т.д.
Отходы цветной металлургии: шлаки (медеплавильных печей, никелевого производства, свинцовой шахтной плавки и т.д.), шламы (бокситный, нефелиновый, каолиновый, бокситонефелиновый и др.)	Вяжущие автоклавного твердения Портландцемент (производство клинкера) Нефелиновый цемент Песок и щебень Материалы для укрепления грунтов Огнеупоры Теплоизоляционные материалы и т.д.

1.2 Уровни оценки промышленных отходов

В Украине разработана специальная отчетность (форма № 1) «Промотходы» [50], обязательная для всех промышленных предприятий, однако переработка отходов на промышленную основу пока еще не поставлена. На многие виды отходов нет технических условий, ГОСТов, не разработана технология переработки, отсутствует экономическая оценка, стимулирующая их вовлечение в производство, не создана полная номенклатура ПО с конкретными рекомендациями по возможному направлению их использования, и как результат отсутствует стратегия и универсальная методика оценки эффективных направлений утилизации ПО.

Основные параметры, характеризующие любой ПО: химико-минералогический состав, агрегатное состояние и объем образования [51]. Каждый вид ПО должен пройти несколько уровней оценки по различным критериям с учетом этих параметров.

Первый уровень – оценка токсичности ПО. Токсичность отхода оценивается путем сравнения состава с ПДК канцерогенных (токсичных) веществ и элементов. При этом возможно три варианта:

1) ПО содержит значительное количество токсичных веществ, концентрация которых выше ПДК. ПО без специальных мер очистки

не может быть использован при производстве строительных материалов и должен быть отправлен на захоронение;

2) ПО включает небольшое количество тяжелых металлов, с концентрацией меньше или равной ПДК. ПО рекомендуется использовать в обжиговых технологиях при условии образования в массе количества расплава достаточного для капсулирования тяжелых металлов [52];

3) ПО не содержит вредных веществ. Рассматриваемый отход рекомендуется ко второму уровню оценки.

Второй уровень – оценка ПО по химико-минералогическому составу, являющемуся определяющим фактором выбора направления использования. Для объективной оценки необходимо определить: органическую и минеральную часть; вид органики (масла, смолы, битумы, дегти, растительные остатки и т.п.). В минеральной части кроме содержания основных оксидов (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , CaO , MgO , Na_2O , K_2O) необходимо охарактеризовать элементный состав с целью выявления редкоземельных металлов и аморфных компонентов.

По соотношению органической и минеральной частей все ПО как сырье для производства строительных материалов подразделяются на три группы: органические, органоминеральные и минеральные. В свою очередь, минеральные отходы по содержанию аморфных компонентов предлагается разделить на три группы: активные (с преобладанием аморфных фаз), инертно-активные (при незначительном содержании аморфных фаз), оставшиеся ПО следует отнести к инертным (при отсутствии аморфных компонентов).

После оценки отхода по содержанию органической и минеральной частей, количеству активных компонентов и преобладающих минералов, ПО рекомендуется к следующему уровню оценки. Первый и второй уровни оценки следует считать подготовительными, раскрывающими основную специфику анализируемого отхода. Конкретные же рекомендации по применению в строительных материалах можно получить на следующих уровнях оценки.

Третий уровень – выбор из числа ПО готовых строительных материалов или их компонентов. В случае, когда отход по химико-минералогическому составу является готовым строительным материалом, необходимо оценить его активность. «Активный» или «инертно-активный» отход можно рекомендовать в качестве

активной минеральной добавки в составе пуццоланового портландцемента и смешанных вяжущих.

Оценочным критерием всех остальных групп ПО является минеральный состав традиционных строительных минералов. Химико-минералогический состав в этом случае сопоставляют с составом традиционных строительных материалов из соответствующей группы по количеству преобладающих минералов. В случае совпадения сравниваемых параметров отход оценивают как готовый строительный материал, в противном случае ПО рекомендуется для дальнейшего исследования.

Четвертый уровень – выбор из числа ПО готовых сырьевых смесей (шихт) для производства строительных материалов. Некоторые виды отходов могут стать готовой сырьевой смесью или сырьевым компонентом для производства строительных материалов. Для этого химический состав ПО сопоставляют с химическим составом сырьевых смесей из природного сырья для производства традиционных строительных материалов. Если анализируемый отход по химико-минералогическому составу не соответствует известным строительным материалам, его следует рассматривать как компонент сырьевых смесей, а выпуск строительных материалов на его основе возможен только при работе на искусственных гомогенизированных шихтах.

Пятый уровень – оценка ПО по агрегатному состоянию. Условия образования отходов определяют их агрегатное состояние. По агрегатному состоянию все ПО делятся на: твердые (массивы, плиты), сыпучие (кусковые, порошковые, дисперсные и высокодисперсные), волокнистые, листовые, жидкие (эмульсии, сточные воды), пастообразные (шламы, осадки, концентрированные эмульсии). Агрегатное состояние ПО следует учитывать при выборе технологии производства строительного материала.

Шестой уровень – оценка объемов образования ПО. Все отходы можно разделить на многотоннажные и малотоннажные. Объем образования ПО определяет функциональное его назначение: многотоннажные ПО могут использоваться в качестве основного сырья, а малотоннажные – в качестве корректирующих добавок.

После такой многоуровневой оценки ПО приобретает определенный статус. Качество строительных материалов из отходов должно определяться показателями однородности. Обычно показатели неоднородности состава отходов выше неоднородности

природного полиминерального сырья (глин, трепелов). Поэтому перед непосредственным применением ПО необходима предварительная его гомогенизация до уровня минерального сырья [53]. Перед использованием ПО в стройиндустрии, требуется его первичная обработка в виде интенсивной отдельной технологии [54]. Доминирующая роль принципа отдельности непосредственно вытекает из полиструктурной теории композиционных строительных материалов, согласно которой большое количество структур характеризует макро- и микроуровни. Для оптимизации формирования каждого уровня структур рекомендуется определенный комплекс технологических переделов.

1.3 Ресурсная ценность доменных шлаков как техногенного сырья

В металлургический комплекс входят предприятия черной и цветной металлургии, охватывающие все стадии технологических процессов: от добычи и обогащения сырья до получения готовой продукции в виде черных и цветных металлов, а также их сплавов. Металлургический комплекс сочетает следующие технологические процессы:

- добычу и подготовку сырья к переработке: обогащение, агломерирование, получение необходимых концентратов и др.;
- металлургическую переработку с получением чугуна, стали, проката черных и цветных металлов, труб и др.;
- производство сплавов;
- коксохимическое производство;
- утилизацию отходов основного производства и получение из них вторичных видов продукции [55, 56].

Металлургические предприятия Украины тяготеют либо к источникам сырья (Приднепровье), либо к потребителю и источникам топлива (Донбасс), либо находятся между ними (Приазовье). Производство черных металлов сосредоточено преимущественно на предприятиях полного цикла. Крупнейшими металлургическими комбинатами являются: ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог», ПАО «Металлургический комбинат Азовсталь», ОАО «Запорожсталь», ПАО «Макеевский металлургический завод» и ОАО «Донецкий металлургический завод» [57].

Основная масса отходов металлургических процессов образуется в виде шлаков, формирующихся из пустой породы рудных материалов, флюсов, золы кокса и газовой среды [58-60]. Количество шлака как попутного продукта зависит от содержания серы в коксе, вида извести, уровня используемой технологии [61, 62]. В металлургической промышленности ежегодный выход шлаков составляет: доменных – около 45 млн т, мартеновских – 20 млн т, цветной металлургии – 10 млн т, других металлургических производств – 5 млн т, не считая огромного количества шлаков, накопленных в отвалах металлургических предприятий. Только доменных шлаков ежегодно сливается в отвалы в виде расплавов около 15 млн т, остальная их часть гранулируется [63].

Металлургия традиционно является одним из главных «поставщиков» техногенного сырья для промышленности строительных материалов. Особенность металлургических отходов заключается в том, что техногенное сырье прошло высокотемпературную обработку, не содержит органических примесей, кристаллические структуры минералов сформированы. Шлаки имеют сложный и разнообразный химический состав, в их состав входит до 30 химических элементов, влияние которых на свойства шлака зависит от количества оксида в продукте [64, 65]. Преобладающими оксидами в шлаке являются SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , MnO , FeO и SO_3 . По характеру и протонодонорным свойствам доменные шлаки подразделяются на кислые (с преобладанием SiO_2 и Al_2O_3), основные (с преобладанием CaO и MgO) и нейтральные (с содержанием примерно равного количества кислотных и основных оксидов).

Называть шлаки отходами можно лишь условно. В сущности это попутно добытый продукт. И если гранулированные доменные шлаки как полупродукт производства образуются в технологическом процессе в ограниченном количестве и практически полностью утилизируются в строительной индустрии, то отвальные доменные шлаки скапливаются в отвалах и тем самым загрязняют почву, воздушный бассейн, отрицательно воздействуют на здоровье человека и ОПС [66].

Шлаки черной металлургии в зависимости от характера, процесса и типа печей могут быть: сталеплавильными, мартеновскими, ваграночными и доменными. Последние получили наибольшее применение, так как представляют собой искусственные

силикаты, состоящие из оксидов кремния, алюминия, железа, кальция, магния, марганца, серы и др. В зависимости от количественного соотношения оксидов, условий и скорости охлаждения шлаковых расплавов шлаки могут иметь свойства гранита или вулканической пемзы [67].

Шлаки цветной металлургии образуются в процессах производства цветных металлов [68]. Для получения 1 т меди, никеля, олова необходимо переработать 100-300 т руды. Количество шлаков при выплавке 1 т цветного металла достигает 15-25 т. Это объясняется малым содержанием цветных металлов (не более 3-5 %) в горных породах. Остальное составляет пустая порода: пирит, кварц, карбонаты и силикаты кальция и магния. Шлаки цветной металлургии отличаются от шлаков черной металлургии повышенным содержанием закиси железа (до 20-40 %). Ежегодно в цветной металлургии образуется до 10 млн т шлаков, уровень использования которых не превышает 15 %. В значительной мере это объясняется тем, что в шлаках цветной металлургии содержится ценное металлургическое сырье и переработка их на строительные материалы менее эффективна, чем потенциальное его извлечение [69-71].

На состав и свойства шлаков влияют следующие факторы [72]:

1. Химический и минералогический состав компонентов шихты для выплавки металла.
2. Технология получения металла (вид печи, режим и температура).
3. Технология и скорость охлаждения расплава (грануляция, медленное охлаждение в отвалах).
4. Химико-минералогический состав и структура синтезированных новообразований.

Шлаки различаются химическим и минералогическим составом, кристаллической структурой, вследствие чего их химические, физические и, следовательно, технические свойства имеют свои особенности. Химический состав и структура шлаков варьируют в зависимости от состава породы, вида выплавляемого металла, особенностей металлургического процесса, условий охлаждения и др. Типичный химический состав металлургических шлаков представлен в работах [73-76].

Примерный оксидный состав доменных шлаков следующий, массовая доля (%): 30-40 SiO₂, 30-50 CaO, 4-20 Al₂O₃, 0,5-2 MnO, 0,1-

2 FeO, 0,4-2,5 SO₃ [77, 78]. По химическому составу доменные шлаки делятся на основные (с преобладанием CaO и MgO), кислые (с преобладанием SiO₂ и Al₂O₃) и нейтральные (с содержанием примерно равного количества кислотных и основных оксидов) [79, 80].

Основной характеристикой химического состава шлаков является процентное соотношение в них основных и кислотных оксидов – модуль основности M₀ и силикатный модуль M_c [81, 82]:

$$M_0 = (\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3), \quad (1.1)$$

$$M_c = \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3. \quad (1.2)$$

При M₀ > 1 шлаки относятся к основным, при M₀ < 1 – к кислым. Чем больше основной и чем меньше силикатный модуль, тем выше химическая активность и сильнее выражены гидравлические свойства доменных шлаков [81].

Оценка гидравлических свойств доменного гранулированного шлака проводится при помощи коэффициента качества K, который определяется по следующим формулам [83]:

– при содержании MgO до 10 %

$$K = \frac{\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2}; \quad (1.3)$$

– при содержании MgO более 10 %

$$K = \frac{\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 10}{\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + (\text{MgO} - 10)}. \quad (1.4)$$

В зависимости от коэффициента качества и химического состава гранулированные шлаки разделяются на три сорта (таблица 1.3) [83].

Минералогический состав металлургических шлаков характеризуется наличием соединений с более низкой основностью, чем у минералов портландцементного клинкера: меллилит Ca₂AlSiO₇-Ca₂Mg(Si₂O₇), ларнит β-Ca₂SiO₄, ранкинит Ca₃Si₂O₇, псевдоволластонит α-CaSiO₃, анортит Ca₂Al₂(Si₂O₈), монтичеллит CaMgSiO₄ [76]. Соотношение тех или иных минералов определяется не только химическим составом шлаков, но и условиями их охлаждения. Например, гранулированные шлаки состоят главным

Химический состав и коэффициент качества в зависимости от сорта шлаков

Наименование показателей	Показатели для сортов		
	I	II	III
Коэффициент качества, не менее	1,65	1,45	1,20
Содержание оксида алюминия, %, не менее	8,0	7,5	не нормируется
Содержание оксида магния, %, не более	15,0	15,0	15,0
Содержание двуоксида титана, %, не более	4,0	4,0	4,0
Содержание закиси марганца, % не более	2,0	3,0	4,0

образом из стекла с кристаллическими включениями ларнита и меллилита. В отвальных шлаках преобладают кристаллы ларнита, ранкинита, псевдоволластонита, меллилита, а в высокоглиноземистых кислых – анортита, при повышенных содержаниях MgO – мервинита $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_8)$, монтichelлита [79, 81, 84].

При производстве литейного чугуна в вагранках образуются в основном кислые шлаки с большим содержанием кремнезема и низким – оксидов кальция и магния [85]. При медленном охлаждении в кислых шлаках выделяются минералы: пироксены, анортиты, меллилиты, рудные минералы; в них присутствует также алюмокремнеземистое стекло [86-89].

Нейтральные шлаки содержат 42-48 % CaO. В черной металлургии при совершенствовании технологии характерно повышение основности шлаков при увеличении содержания MgO, Fe_3O_4 , TiO_2 , CaO. Химический состав основных видов доменных шлаков приведен в таблице 1.4.

На активность и свойства шлаков влияет способ их охлаждения, определяющий разную степень кристаллизации расплава. В зависимости от скорости процесса образуется стекловидная или плотнокристаллическая структура, представляющая собой сложную минеральную систему. По скорости охлаждения доменные шлаки делятся на медленноохлажденные (отвальные с кристаллической структурой) и быстроохлажденные (гранулированные со

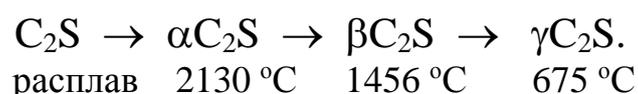
**Химический состав доменных шлаков в зависимости от кислотности,
массовая доля (%)**

Доменный шлак	SiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	FeO	Mo
Кислый	31,95	2,70	–	11,61	40,70	3,56	0,38	8,29	0,84
Основной	30,85	1,12	0,02	2,63	40,54	4,83	0,93	4,12	1,35
Нейтральный	36,25	4,12	–	10,62	45,12	1,21	0,24	5,17	1,01

стекловидной структурой).

В шлаках преобладают силикаты, алюминаты, алюмосиликаты и сульфиды. Силикатную группу составляют минералы: CaO·SiO₂ (метасиликат кальция); 2CaO·SiO₂ (ортосиликат кальция); 3CaO·2SiO₂ (ранкинит); CaO·MgO·2SiO₂ (монтчеллит); MgO·SiO₂ (клиноэнстатит); 2CaO·MgO·SiO₂ (окерманит). Алюмосиликаты: 2CaO·Al₂O₃·SiO₂ (геленит); CaO·Al₂O₃·2SiO₂ (анортит); Al₂O₃·SiO₂ (силиманит); 3Al₂O₃·2SiO₂ (муллит). Алюминаты кальция: 3CaO·Al₂O₃; 5CaO·3Al₂O₃; CaO·Al₂O₃; CaO·FeO·2SiO₂ (геденбергит) и CaS (ольдгамит) [90]. В процессе охлаждения и кристаллизации шлаков образуются также изоморфные смеси и стекловидная фаза. Наиболее частыми примерами изоморфизма является образование αC₂S и βC₂S (псевдоволластонит, волластонит). Полиморфизм C₂S имеет 5 различных модификаций. Из них наиболее изучены αC₂S (ларнит), βC₂S и γC₂S. Наличие силикатных и алюминатных фаз в шлаках характеризует их как материал, близкий по составу к цементному клинкеру и, следовательно, способный обладать вяжущими свойствами.

Основные шлаки при медленном охлаждении представляют собой плотную, хорошо закристаллизованную структуру. В процессе охлаждения высокоосновных шлаков часто наблюдается явление полиморфизма, сопровождающееся рассыпанием шлака в тонкий порошок, причиной чего является переход βC₂S в γ-модификацию (так называемый силикатный распад):



В результате грануляции шлак приобретает стекловидную структуру, находится в неустойчивом состоянии, обладает большим запасом внутренней химической энергии, в результате чего проявляет высокую химическую активность.

Вязущие свойства доменных шлаков связаны с химическим и минералогическим составом, определяющим их структурные особенности. В шлаках с $M_o=1$ содержится примерно 50-70 % кристаллитов, высокоосновные шлаки с $M_o=1,3$ невозможно получить в стекловидном состоянии. Наоборот, в кислых шлаках со значительным количеством глинозема, имеющих высокую вязкость расплава, даже при медленном охлаждении фиксируется главным образом стекловидная структура [91]. Шлаковое стекло не является аморфным, полностью изотропным веществом, то есть затвердевшей бесструктурной жидкостью. В действительности стекло характеризуется микронеоднородностью.

Некоторые основные доменные шлаки обладают самостоятельными гидравлическими свойствами, но медленно твердеют в обычных условиях. Большинство же шлаков даже при самом благоприятном химическом составе (быстроохлажденные остеклованные и медленноохлажденные закристаллизованные шлаки) при температуре до 15-25 °С почти не проявляют активности при взаимодействии с водой и, следовательно, не твердеют. Однако в доменных шлаках, как в кристаллической, так и в стекловидной фазе имеются составляющие, способные при отдельном или совместном воздействии на них механических, химических и тепловых факторов к взаимодействию с водой и гидравлическому твердению, которое обусловлено образованием новых нерастворимых в воде веществ [92].

1.4 Использование доменных шлаков в производстве вяжущих веществ

На современном этапе экономического развития Украины к числу наиболее важных вопросов, определяющих прогресс и конкурентную способность строительных материалов, относятся снижение материало- и энергоемкости, разработка новых более эффективных цементов, широкое применение ПО [93].

При разработке подхода к выбору экономически целесообразных направлений утилизации ПО в производстве строительных материалов приняты следующие положения [94]:

– максимальное использование преимуществ исходного состояния ПО (химической активности, дисперсности и агрегатного состояния);

– из всех возможных направлений утилизации ПО рекомендация к внедрению технологии с минимальной переработкой.

Сложный физико-химический состав и структура отходов ряда промышленных производств позволяют рассматривать их как реальную сырьевую базу промышленности строительных материалов, в том числе производства вяжущих веществ [95]. Многочисленными исследованиями и практическим внедрением доказана возможность производить обычный портландцемент, ШПЦ, жидкое стекло, силикатные, шлако- и золощелочные вяжущие вещества, используя шлаки черной и цветной металлургии, золы ТЭЦ, микрокремнезем, белитовые шламы и другие многотоннажные ПО [96, 97].

Утилизация шлаков в производстве различных строительных материалов имеет преимущества в виде экономии средств, труда и природных ресурсов [98]. Замена природного сырья шлаками при производстве строительных материалов позволяет получить значительный экономический эффект за счет уменьшения дальности перевозок сырья, снижения себестоимости основной продукции (металла), ликвидации отвалов и возвращения пахотных земель, оздоровления воздушного бассейна и других мероприятий по комплексному использованию природных ресурсов [79].

Необходим значительный вклад современной науки в решение актуальных проблем, возникающих при изготовлении строительных материалов:

- уменьшение использования природных материалов;
- повышение эффективности использования вторичных материалов;
- управление структурообразованием для получения строительных материалов с заданными свойствами.

Металлургические шлаки являются сырьевым материалом для строительной промышленности. Однако для разработки технологических решений по переработке металлургических шлаков и получения на их основе качественных строительных материалов четкое определение и понимание процессов формирования механизмов структурообразования как самих шлаков, так и материалов, на их основе, позволит управлять этими процессами и получать строительные материалы с заданными свойствами [99]. Многочисленными исследованиями [100] доказана возможность активизации гидравлических свойств шлаков путем введения

различных добавок – активаторов и использования интенсивной тепловлажностной обработки.

Явная или потенциальная (проявляющаяся при тепловой обработке в присутствии активаторов) гидравлическая активность шлаковых фаз убывает следующим образом: трехкальциевый силикат; алюмоферриты кальция; β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; основное шлаковое стекло; меллилит; γ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; мервинит; монтичеллит; низкоосновные алюмосиликаты и силикаты кальция (анортит; ранкинит; псевдоволластонит; фаялит; пироксены) [101]. Поэтому ценность шлака тем выше, чем больше в них гидравлически активных фаз. В этой связи выявилось несколько основных направлений применения доменных шлаков в области производства вяжущих веществ [102]:

- 1) как сырьё для производства портландцемента;
- 2) в качестве добавки к клинкеру при производстве ШПЦ;
- 3) при производстве шлаковых вяжущих с добавкой активаторов;
- 4) при изготовлении вяжущих веществ автоклавного твердения;
- 5) при получении шлакощелочных вяжущих (ШЩВ).

Основной потребитель шлаков – цементная промышленность, использующая ежегодно 23-25 млн т гранулированных доменных шлаков. Поскольку у стекловидных шлаков гидравлическая активность повышена, то доменные шлаки, предназначенные для изготовления вяжущих веществ, гранулируют при быстром охлаждении их водой, паром или воздухом. Гранулированные доменные шлаки используют:

– как материал для изготовления смешанных гидравлических вяжущих веществ (ШПЦ, сульфатно-шлакового и известково-шлакового цементов);

– в качестве компонента для производства портландцемента, а также как активную минеральную добавку к портландцементу при его помоле;

– в виде заполнителей при изготовлении бетонов.

Доменные шлаки широко вовлечены в производство гипсошлаковых блоков для одноэтажного строительства, используются при изготовлении быстротвердеющего ШПЦ, обладающего повышенной антикоррозионной стойкостью и прочностью [103].

Отвальные медленноохлажденные доменные шлаки до недавнего времени применяли в строительстве лишь как заполнители при изготовлении легких и тяжелых бетонов, для получения щебня, пемзы, шлаковаты, устройстве нижних оснований автомобильных дорог [79]. Определение ресурсной ценности отвальных доменных шлаков позволит увеличить число направлений их использования в производстве строительных материалов. Сейчас установлена возможность их использования для производства шлаковых цементов автоклавного твердения и ШЩВ [104].

1.4.1 Обжиговые вяжущие вещества. Портландцемент.

Шлаки черной и цветной металлургии содержат оксиды: CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, массовый вклад которых лежит в основе расчета состава сырьевой смеси для получения портландцементного клинкера необходимого минералогического состава. Однако в ряде случаев содержание элементов в отходах бывает недостаточно стабильным, и в нем недостает некоторых компонентов для полного обеспечения расчетного состава. В таких случаях, приняв за основу химический состав техногенного сырья, производят расчет недостающих компонентов (оксидов) и определяют количественный состав добавок и возможность обогащения сырья природными материалами или какими-либо побочными продуктами в виде корректирующей добавки [105].

Подготовка сырьевой смеси к обжигу для получения портландцементного клинкера проводится традиционным (мокрым или сухим) способом, характерным для существующей цементной технологии, с учетом физической структуры и влажности исходного сырья. Техногенное сырье может быть представлено в виде плотной закристаллизованной массы (отвальные шлаки), гранул после мокрой, полусухой или сухой грануляции с разной влажностью (гранулированные шлаки).

1.4.2 Безобжиговые вяжущие вещества. Шлакопортландцемент.

Важным компонентом ШЩВ и других шлаковых цементов является тонкоизмельченный доменный шлак. Это объясняется наличием в составе шлака минералов, которые способны к

гидравлическому твердению. В связи с этим, шлаки доменного производства можно рассматривать как материалы с потенциальными вяжущими свойствами [106-108].

ШПЦ – гидравлическое вяжущее вещество, получаемое путем тонкого измельчения портландцементного клинкера совместно с двухводным гипсом и шлаком. В качестве шлакового компонента в ШПЦ могут быть использованы гранулированный доменный или электротермофосфорный шлаки при их содержании 20-60 % от массы вяжущего. Идентичная химико-минералогическая основа шлаков и клинкера портландцемента дает основание использовать их в качестве минеральной добавки и создать целую серию ШПЦ, играющих существенную роль в производстве бетонных и железобетонных изделий [109]. Роль гипса заключается не только в регулировании сроков схватывания ШПЦ, но и в активизации процесса твердения шлака.

Свойства ШПЦ определяются, главным образом, количественным соотношением компонентов: клинкера и шлака. Процессы гидратации и твердения ШПЦ значительно сложнее по сравнению с обычным цементом, так как в реакции взаимодействия с водой участвуют оба компонента, но с различной скоростью. Поэтому в процессе гидратации следует различать первичные реакции клинкерной составляющей и вторичные – взаимодействие новообразований со шлаковой составляющей, что приводит к активизации шлака (известково-щелочной, сульфатной). В дальнейшем клинкерная часть новообразований под воздействием активизированного шлака претерпевает значительные изменения, которые приводят в итоге к возникновению большого количества низкоосновных гидросиликатов и алюминатов кальция.

ШПЦ применяется в основном в тех же областях строительства, где используется обычный портландцемент. ШПЦ используют при производстве сборных бетонных и железобетонных конструкций, изготавливаемых с использованием тепловлажностной обработки. Вследствие пониженного тепловыделения его предпочитают цементу при изготовлении бетонов для массивных сооружений и в гидротехническом строительстве.

1.4.3 Шлакощелочные вяжущие

ШЩВ – это гидравлические вяжущие, состоящие из алюмосиликатного и щелочного компонентов. Алюмосиликатный компонент этих вяжущих может быть представлен доменными шлаками [110]. ШЩВ представляют собой разновидность щелочных цементов – продуктов помола необожженных, или предварительно обожженных не до спекания, или обожженных до спекания, или плавящихся веществ алюмосиликатного состава природного и искусственного происхождения, которые могут самостоятельно гидратироваться водой или вовсе не гидратироваться ею.

Научные данные по обоснованию утилизации отвальных доменных шлаков в производстве ШЩВ ограничены. Известны работы В. Д. Глуховского [111, 112] по разработке и определению свойств ШЩВ. Однако В. Д. Глуховским обосновано применение в производстве ШЩВ только гранулированных, а не отвальных шлаков. Высокая активность ШЩВ позволила вовлечь в сферу строительного производства широко распространенные вещества – побочные продукты промышленности, в том числе и те, которые до настоящего времени не нашли рационального применения [113].

Щелочной компонент либо вводится при совместном помоле со шлаком, либо применяется в виде растворов, которые вводятся непосредственно в бетоносмеситель вместо воды затворения [111]. В качестве щелочного компонента могут использоваться любые соединения щелочных металлов, способных создавать в воде щелочную среду [114]. Такими соединениями являются едкие щелочи (натр едкий технический, гидрат оксид калия технический), несиликатные соли слабых кислот (сода кальцинированная техническая из нефелинового сырья, калий углекислый технический, натрий фтористый), силикатные соли и растворимые стекла с силикатным модулем от 0,5 до 3,0 (растворимый и кремнекислый силикаты натрия), отвечающие требованиям соответствующих нормативных документов [115]. Весьма эффективны в этом плане цементы на основе соединений щелочных металлов, предложенные В. Д. Глуховским [116-118].

Известные данные по ШЩВ на основе силикатных солей щелочных металлов, систематизированные в монографии [119], едких щелочей и несиликатных солей – в монографии [120], силикатных и несиликатных солей, а также едких щелочей – в монографии [121],

позволяют утверждать, что при уже реализованной их активности в пределах 30-120 МПа возможно методами, применяемыми в производстве, получить бетоны естественного твердения, при пропаривании – марок 500-1600 и при автоклавном твердении – 1800-2000.

Кроме указанных технических продуктов в производстве ШЩВ могут быть использованы щелочесодержащие ПО, что позволяет получать значительные объемы ШЩВ [122].

ШЩВ – гидравлическая система, в которой содержание щелочей в пересчете на R_2O составляет от 5 до 15 %. Поэтому соединения натрия или калия выступают в ней в роли самостоятельных структурообразующих компонентов в отличие от ранее известных композиций, содержащих небольшое количество щелочей, которые выполняют только функции катализатора и не участвуют в процессе формирования структуры материала. Процессы гидратации ШЩВ прежде всего связаны с процессами разрушения силикатной составляющей шлакового стекла под действием щелочи [123]. На первом этапе происходит обменная реакция между содой и CaO , выделяющимся в небольшом количестве из шлака, в результате чего образуется $CaCO_3$ и щелочь. Последняя, взаимодействуя с поверхностью зерен шлакового стекла, образует пленку из геля кремнекислоты, а затем и растворимые силикаты натрия, которые вступают в обменную реакцию с CaO , в результате чего возникают гидросиликаты типа CSH (В) и вновь выделяется щелочь. В дальнейшем под действием щелочной среды происходит разрушение алюмосиликатной составляющей стекла и образуются гидрогранаты и гидроалюмосиликаты натрия. Таким образом, щелочь играет двойную роль. Она разрушает шлаковое стекло и сама частично входит в состав новообразований, а остаточная щелочь карбонизируется и способствует созданию устойчивой высокощелочной среды, повышающей стойкость арматуры в твердеющем вяжущем.

ШЩВ во многом отличаются от традиционных вяжущих и цементов по химическому, минералогическому составу, структуре, характеристике новообразований. Главнейшие отличия сводятся к следующему [124, 125]: преобладание криптокристаллической тоберморитовой структуры новообразований, отсутствие в последних 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.

Основными продуктами гидратации ШЩВ являются низкоосновные гидросиликаты кальция тоберморитовой группы, кремневая кислота, щелочные и щелочно-щелочноземельные гидроалюмосиликаты (аналоги природных породообразующих минералов – цеолитов и слюд), кальцит и т.п. В них отсутствуют характерные для кальциевых вяжущих систем, в частности для портландцемента, свободная известь, высокоосновные гидросиликаты, гидроалюминаты, гидроферриты кальция. В присутствии кальция в системе наряду с низкоосновными гидросиликатами кальция и щелочными алюмосиликатами формируются цеолиты смешанного состава типа шабазита, фошазита, томсонита, жисмондина и др. [126]. Низкая основность продуктов гидратации ШЩВ и отсутствие в их составе высокоосновных гидратов определяют высокие физико-механические свойства бетонов на их основе.

Шлакощелочные цементы характеризуются низкими затратами тепла и электроэнергии на их производство, высокими физико-механическими показателями, двукратно превышающими аналогичные показатели портландцементов общестроительного назначения, и долговечностью. Поэтому их применение расширяет сырьевую базу строительства при одновременном сокращении железнодорожных перевозок сырьевых материалов [127]. ШЩВ конкурентоспособны по свойствам с портландцементными вяжущими, бетонами и отличаются более высокой прочностью, низкой энергоемкостью и себестоимостью в связи с включением в сферу производства ПО.

Результаты выпуска опытно-промышленных партий ШЩВ и бетонов и опыт производства и эксплуатации конструкций из шлакощелочных бетонов позволяют выделить следующие технико-эксплуатационные преимущества шлакощелочных цемента [128]:

– повышенная прочность при сжатии и растяжении, в 1,5-2 раза превышающая прочность высокопрочных портландцементов и позволяющая получать бетоны марок 1000-1600;

- ускоренный рост прочности в начальный период твердения: через 1 сутки – 30-35, через 2 суток – 50; через 3 суток – 65-75 МПа;
- пониженное тепловыделение и контракция;
- повышенная паро- и водонепроницаемость, плотность и морозостойкость, а также стойкость в агрессивных средах;
- пониженные требования к заполнителям, исключающие необходимость их обогащения, допускающие повышенное, по сравнению с портландцементом, содержание глинистых и пылевидных частиц и позволяющие получать высокопрочные бетоны без крупного заполнителя или с крупным заполнителем, прочность которых ниже прочности бетона.

Применение шлакощелочных цементов в производстве бетонов позволяет на существующем оборудовании существенно повысить их прочность при сжатии до 100-120 МПа и растяжение при изгибе до 10-20 МПа, морозостойкость до 300-1000 циклов, увеличить коррозионную и атмосферостойкость, скорость роста прочности, паро- и водонепроницаемость (W8-W30) и снизить тепловыделение при гидратации. Для ШЩВ направленный синтез фазового состава продуктов гидратации открывает возможность управления их свойствами и создания на их основе так называемых многопрофильных и специальных вяжущих и бетонов. На ШЩВ получают практически все виды бетонов – от тяжелых до легких – на различных заполнителях. Шлакощелочные бетоны относятся к классу В10-В110 и превосходят бетоны на портландцементе по плотности, однородности, долговечности, прочности на сжатие и растяжение, а также по предельной сжимаемости и растяжимости [128]. Доказательство эффективности и высоких эксплуатационных качеств шлакощелочных бетонов – повышение прочности в 2-3 раза после 30-летней службы в различных условиях эксплуатации сооружений водохозяйственного, дорожного, шахтного, промышленного, сельскохозяйственного строительства, строительства жилых и общественных зданий, обеспечивающее их высокую долговечность и надежность.

Из шлакощелочных бетонов изготовлены изделия и конструкции широкой номенклатуры. Серийно выпускаются изделия и конструкции следующей номенклатуры [129]: плиты для полов, тротуаров, дорог, заборов и карнизов, лотки теплотрасс, бордюры, сваи, фундаментные блоки, товарный бетон, безнапорные трубы,

блоки коллекторов, лестничные площадки, трехслойные стеновые панели, силосохранилища и многое другое.

Можно ожидать, что дальнейшее совершенствование технологии производства бетонов на ШЩВ приблизит марки шлакощелочных бетонов промышленного производства к маркам, получаемым в лабораторных условиях, и что использование ШЩВ или аналогичных им вяжущих щелочно-щелочно-земельного состава явится одним из реальных путей существенного повышения прочности бетона. Достигнутые в заводских условиях показатели прочности и другие свойства шлакощелочных цементов, обстоятельно изученные в ряде работ [127, 130-133], делают бетоны на их основе материалами, позволяющими решать задачи не только современного строительства, но и строительства будущего.

1.5 Радиационная безопасность при использовании отходов промышленности

В зависимости от происхождения, ионизирующие излучения бывают естественные и искусственные. 50-90 % облучения население земного шара получает от естественных источников радиации. Радиационный фон Земли складывается из трех компонент:

- 1) космическое излучение;
- 2) излучение от рассеянных в земной коре, воздухе и других объектах внешней среды природных радионуклидов;
- 3) излучение от искусственных (техногенных) радионуклидов.

Облучение человека от строительных материалов имеет источником техногенно-измененный естественный радиационный фон. Гигиенисты и экологи при изучении радиационных характеристик строительных материалов или их компонентов выделяют две проблемы: гамма-излучение строительной композиции и способность ее материала к выделению изотопов радона. В соответствии с Нормами радиационной безопасности Украины [134] критерием радиационной оценки строительных материалов и сырья для их производства является эффективная удельная активность естественных радионуклидов (ЕРН), учитывающая γ -излучение материалов. Величину эффективной удельной активности ЕРН ($C_{эфф.}$) определяют как взвешенную сумму удельных активностей радия-226 (C_{Ra}), тория-232 (C_{Th}) и калия-40 (C_K) по формуле [134]:

$$C_{\text{эфф.}} = C_{\text{Ra}} + 1,31C_{\text{Th}} + 0,085C_{\text{K}}, \text{ Бк/кг},$$

где 1,31 и 0,085 – соответственно взвешенные коэффициенты для тория-232 и калия-40 по отношению к радию-226.

В зависимости от величины $C_{\text{эфф.}}$ строительные материалы подразделяются на классы, в соответствии с которыми определяют возможные области их использования [134]. Если величина $C_{\text{эфф.}}$ в строительных материалах и минеральном строительном сырье ниже или равна 370 Бк/кг, они могут использоваться для всех видов строительства без ограничений (I класс). Строительные материалы и минеральное строительное сырье, в которых $370 \text{ Бк/кг} < C_{\text{эфф.}} \leq 740 \text{ Бк/кг}$ (II класс), могут быть использованы для промышленного и дорожного строительства. Строительные материалы и минеральное строительное сырье, в которых $740 \text{ Бк/кг} < C_{\text{эфф.}} \leq 1350 \text{ Бк/кг}$ (III класс), могут быть использованы в пределах населенных пунктов для строительства подземных сооружений или коммуникаций, покрытых слоем грунта толщиной не менее 0,5 м, время пребывания людей в которых составляет не более 50 % рабочего дня; вне границ населенных пунктов для строительства дорог, плотин и других объектов, время пребывания людей в которых составляет не более 50 % рабочего дня. Если $C_{\text{эфф.}} > 1350 \text{ Бк/кг}$, то вопрос о возможности использования таких материалов решается в каждом конкретном случае отдельно по согласованию с Министерством здравоохранения Украины [135].

Внедрение малоотходных технологий и утилизация ПО в производстве строительных материалов повышают величину $C_{\text{эфф.}}$. Имеющиеся по данной проблеме литературные данные немногочисленны и строго ограничены. В основном внимание исследователей направлено на изучение радиационных характеристик топливных шлаков, в больших количествах скапливающихся на золошлаковых отвалах ТЭС. Гораздо меньше сведений о радиационных характеристиках доменных и угольных шлаков. Доменные шлаки характеризуются повышенной (по сравнению со средним значением для строительных материалов) удельной активностью радионуклидов (153 Бк/кг), однако диапазон её вариации в странах СНГ (30-303 Бк/кг) укладывается в диапазон вариации радиоактивности стройматериалов [136]. $C_{\text{эфф.}}$ доменных шлаков по Украине в среднем составляет 149,4 Бк/кг [137].

Данные о радиоактивных свойствах гранулометрических фракций шлаков практически отсутствуют. А вместе с тем, интересно проследить корреляцию радиоактивных характеристик отдельных фракций шлаковых отходов и их химического состава. Именно неоднородность химического состава является причиной ограничения широкого применения отходов различных производств, особенно доменных шлаков, в строительной индустрии.

Внутреннее облучение человека при нахождении в каменных помещениях обусловлено, прежде всего, содержанием в ограждающих конструкциях сооружений (стены, потолок, пол) изотопов ^{226}Ra , являющихся источником радиоактивного газа ^{222}Rn и его короткоживущих дочерних продуктов распада [138]. Доля домов в различных странах, внутри которых концентрация радона и его ядерных продуктов равна 103-104 Бк/см³, составляет 0,01-0,1 % [139]. Таким образом, значительное число людей подвергаются заметному ингаляционному облучению по причине высокой концентрации радона внутри помещений.

Использование доменных шлаков в качестве вяжущих и наполнителей в строительных композициях различного состава ставит перед исследователями проблему изучения их радиоактивных свойств, так как бесконтрольное использование отходов производства может привести к повышению гамма-фона в помещениях, к увеличению активности радия и эманации радона из стен и перекрытий. Радиационный контроль должен быть обязательным и особенно строгим при изготовлении шлакоблоков или бетонов для строительства жилых помещений, школ и детских учреждений.

1.6 Выводы

– Рассмотрена специфика негативного воздействия отвалов ПО как эколого-опасного фактора на ОПС.

– Обобщен опыт использования металлургических шлаков в качестве техногенного сырья при производстве вяжущих веществ, бетонов, в дорожном строительстве и т.д. Показано, что объединение ресурсного и экологического аспектов проблемы крупнотоннажных ПО будет способствовать снижению техногенной нагрузки на ОПС и обеспечению экологической безопасности при их использовании в качестве техногенного сырья в производстве строительных материалов.

– Проанализированы данные по оксидному и минералогическому составу, содержанию ЕРН в доменных шлаках. Оценен диапазон вариации активности ЕРН в техногенном сырье. Отмечено малое количество сведений о различиях в химическом, минералогическом и радионуклидном составе отдельных гранулометрических фракций доменных шлаков.

– Выявлена ограниченность научных результатов по утилизации отвальных доменных шлаков в производстве вяжущих материалов, в связи с чем необходимо установление корреляции между оксидным, минералогическим составом, гидравлической активностью фракций доменных шлаков и количественными показателями, характеризующими их ресурсную ценность для производства строительных материалов. Выделение конкретной ресурсно-ценной и радиационно-безопасной фракции будет повышать эффективность ее утилизации в строительной отрасли. Разработка ресурсосберегающих технологий использования ПО в производстве строительных материалов с учётом радиационной безопасности получаемого материала вызвана необходимостью уменьшения радиационной нагрузки на население.

– Накопление банка минералогических, петрографических данных и информации по радиационной активности отвальных доменных шлаков и их фракций может способствовать улучшению качества и совершенствованию технологии производства вяжущих материалов, созданию новых материалов, повышению эффективности их применения в строительстве и обеспечению экологической безопасности. Обоснована актуальность выбора отвальных доменных шлаков в качестве сырьевого материала и компонентов вяжущих веществ различного состава.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОРБЦИОННЫХ И ГИДРАВЛИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

2.1 Задачи, объект и предмет исследований

Целью работы являлось обеспечение экологической безопасности и расширение сырьевой базы производства вяжущих веществ за счет объединения экологического и ресурсного аспектов, комплексной утилизации продуктов техногенного происхождения, обоснования сырьевой ценности отвальных доменных шлаков ряда металлургических предприятий Украины для производства портландцемента, ШПЦ и ШЦВ.

Задачи исследования:

— определение элементного, оксидного и минералогического состава гранулометрических фракций отвальных доменных шлаков, выявление качественных и количественных факторов, определяющих степень химической активности минералов техногенного сырья, оценка гидравлической и сорбционной активности гранулометрических фракций ПО и ограничение круга отвальных доменных шлаков наиболее пригодных для производства портландцемента, ШПЦ и ШЦВ;

— обоснование утилизации отвальных доменных шлаков и щелочных компонентов различной природы в производстве ШЦВ, определение элементного, оксидного и минералогического состава ШЦВ, проведение сравнительного анализа активности ШЦВ, полученных при использовании различных шлаков, варьировании природы щелочного компонента и изменении режимов твердения;

— выявление природы физико-химических взаимодействий в системе «шлак – вода – щелочной агент».

Объект исследования – утилизация отвальных доменных шлаков, как техногенного сырья в производстве строительных материалов для обеспечения экологической безопасности.

Предмет исследования – влияние элементного, оксидного, минералогического и радионуклидного состава на ресурсную ценность отвальных доменных шлаков, при использовании их для производства вяжущих материалов с учётом норм радиационной безопасности.

В работе использованы отвальные доменные шлаки ОАО «Днепропетровский металлургический комбинат им. Ф. Э. Дзержинского» (ДМК); ОАО «Запорожсталь»; ПАО «Мариупольский металлургический комбинат имени Ильича» (ММК); ПАО «Алчевский металлургический комбинат» (АМК); ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог» («АрселорМиттал»). В последнем случае, кроме отвального доменного шлака, исследован гранулированный доменный шлак.

Для решения поставленных задач использовался комплекс современных методов теоретических и экспериментальных исследований. Выбор методов исследования основан на необходимости изучения минералогического, элементного и радионуклидного составов шлаков, структуры их поверхности и гидравлической активности. Методами исследования являлись рентгенофазовый, гамма-спектрометрический, петрографический, атомно-абсорбционный и титриметрический анализ, электронно-зондовый микроанализ.

Представительские пробы доменных шлаков отбирались в соответствии с правилами, изложенными в рекомендациях [140]. 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.

2.2 Методы изучения состава кристаллической компоненты шлаков

Состав кристаллической части шлаков и шлакощелочных вяжущих (ШЩВ) определяли с помощью рентгенофазового анализа [141], проведенного на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении с графитовым монохроматором. Использовано примерно по 0,5 см³ каждого образца. Это количество тщательно растирали и перемешивали в алундовой ступке в течение 20 мин, после чего полученный порошок помещали в стеклянную кювету с рабочим объемом 2×1×0,1 см³ для регистрации дифрактограмм. Полнопрофильные дифрактограммы измеряли в интервале углов $5 < 2\theta < 100^\circ$ с шагом $0,02^\circ$ и временем накопления 30 с (для ШЩВ – 60 с). Первичный поиск фаз проводили по картотеке PDF-1 [142], после чего выполняли расчет рентгенограмм по методу Ритвельда с использованием программы FullProf [143] с уточнением параметров

решетки и параметров, описывающих профиль рентгеновских линий. Для учета инструментальной функции профиля использована рентгенограмма гексаборида лантана.

Петрографическое исследование кристаллической и аморфной компонент отвального доменного шлака проводили при помощи микроскопа МИН-8 и Nu-2E в проходящем свете в иммерсионных препаратах и прозрачных шлифах. С помощью петрографического анализа исследованы кристаллическая и аморфная компоненты доменных шлаков.

2.3 Результаты рентгенофазового анализа образцов металлургических шлаков

2.3.1 Результаты рентгенофазового анализа образцов отвального доменного шлака «Запорожсталь»

Согласно полученным дифрактограммам образцов (рис. 1А Приложения) по результатам поиска в картотеке PDF-1 найдено 6 фаз, наличие которых подтверждено расчетами по методу Ритвельда: $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$) – ранкинит (структура приведена на рис. 2А Приложения), SiO_2 – кварц (рис. 3А), $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7$ ($2\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$) – геленит (рис. 4А), $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$ ($\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$) – бредигит (рис. 5А), $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ($2\text{CaO}\cdot \text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$) – окерманит (рис. 6А), CaSiO_3 ($\alpha\text{-CaO}\cdot \text{SiO}_2$) – псевдоволластонит (рис. 7А). Уточнения по методу Ритвельда привели к расчету массовой доли каждой из указанных фаз в исследованных фракциях доменного шлака и среднему размеру кристаллитов каждой фазы. Сравнительный анализ минералогических составов отдельных фракций шлака, установленных двумя экспериментальными методами, представлен в таблице 2.1.

Согласно рентгенофазовому анализу массовая доля минералов ранкинита $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ и окерманита $2\text{CaO}\cdot \text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ заметно уменьшается с увеличением размера отсеянных зерен, содержание геленита $2\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ – несколько увеличивается, $\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ содержится, в основном, в крупной фракции. Содержание бредигита $\alpha\text{-CaO}\cdot \text{SiO}_2$ экстремально зависит от размера частиц образцов.

Таблица 2.1

Минералогический состав гранулометрических фракций отвального доменного шлака «Запорожсталь»

Фаза	Результаты рентгенофазового анализа						Фаза	Результаты петрографического анализа	
	Фракция шлака, мм							Мас. доля (%) минералов во фракциях шлака, мм	
	<0,63		2,5-5,0		>20			<0,63	>20
	Мас. доля, %	Размер частиц, нм	Мас. доля, %	Размер частиц, нм	Мас. доля, %	Размер частиц, нм			
SiO ₂	6,01	>500	5,5	261	3,3	68	SiO ₂	5-10	-
α-2CaO·SiO ₂ бредигит	5,3	57	8,6	81	27,2	73	β-2CaO·SiO ₂	10-15	15-20
2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ геленит	31,8	>500	33,8	>500	41,0	79	Мелилиты: геленит + окерманит	25-30	30-35
2CaO·MgO·2SiO ₂ окерманит	6,9	126	4,6	118	3,4	125			
α-CaO·SiO ₂ псевдоволластонит	13,8	29	19,8	26	11,4	29	α-CaO·SiO ₂ псевдоволластонит	15-20	25-30
3CaO·2SiO ₂ ранкинит	36,1	90	27,6	92	13,7	86	Пироксены: CaO·MgO·2SiO ₂ диопсид+ CaO·FeO·2SiO ₂ геденбергит	5-10	5-10
							CaCO ₃ кальцит	10-15	2-3
							CaS ольдгамит	1-2	1-3
							Стеклофаза	10-15	10-15

Максимум содержания данного минерала приходится на фракцию 2,5-5,0 мм. Две фазы: $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ и особенно $\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ являются дисперсными и вызывают заметное уширение соответствующих им линий на дифрактограммах. Более подробное описание результатов рентгенофазового анализа содержится в работах [144-146].

2.3.2 Результаты петрографического исследования образцов отвального доменного шлака «Запорожсталь»

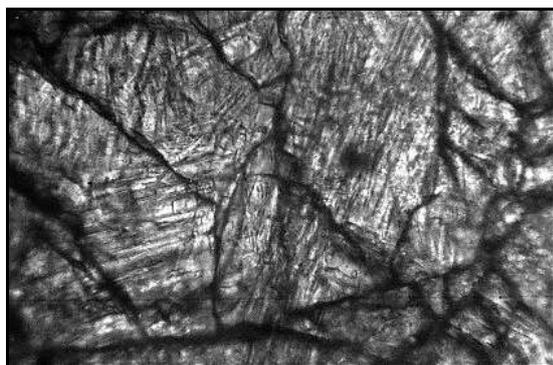
С помощью петрографического анализа исследованы две фракции $<0,63$ мм и >20 мм отвального доменного шлака «Запорожсталь». В шлаковом стекле могут наблюдаться кристаллиты, которые становятся зародышами кристаллов минералов шлака.

Проба фракции >20 мм представлена в виде обломков светло-серого цвета (в центральной части – более тёмные) размером до 2-4 см. Проба состоит преимущественно из кристаллических фаз. Различаются: псевдоволластонит, мелилиты, пироксены, $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$.

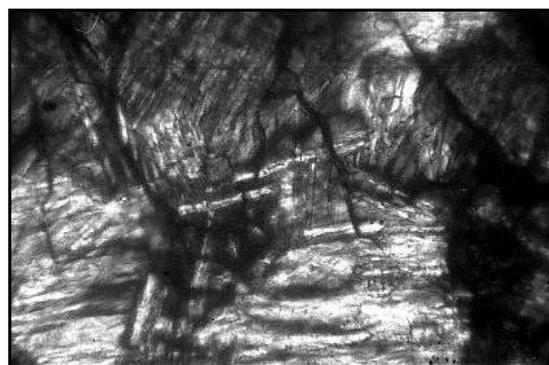
Псевдоволластонит $\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ образует удлинённо-призматические кристаллы, иногда субпараллельные, иногда пересекающиеся. Длина кристаллов достигает 400 мкм, преобладает – 80-240 мкм при ширине кристаллов 4-12 мкм, максимум 20 мкм (рис. 2.1). $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ образует изометричные кристаллы размером 20-60 мкм, максимум 120 мкм.

Мелилиты (твёрдый раствор «Геленит $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ – окерманит $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ ») присутствуют в виде призматических кристаллов длиной до 200 мкм при ширине 8-40 мкм. Судя по величине среднего показателя преломления $N_{\text{ср.}} \sim 1,654 \pm 0,005$ мелилиты содержат примерно равное количество геленита и окерманита.

Пироксены (твёрдый раствор «Диопсид $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ – $\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot 2\text{SiO}_2$ ») наблюдаются в виде призматических кристаллов зеленовато-буровой окраски с плеохроизмом до 20-40 мкм в длину. Диопсид и геденбергит относятся к группе пироксенов, не содержащих глинозема. Судя по значениям коэффициентов преломления, в твёрдом растворе содержится примерно равное



а



б

Рис. 2.1. Образец фракции >20 мм отвального доменного шлака «Запорожсталь»: а – николи параллельные; б – николи скрещенные

количество диопсида и геденбергита. На рис. 2.1 отчетливо видны удлиненно-призматические кристаллы псевдоволластонита, мелилитов, пироксенов и β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$.

Кристаллические фазы цементируются тончайшими плёнками стеклофазы. Показатель преломления стеклофазы $N \sim 1,60-1,63$ значительно отличается от такового значения для стекла портландцементного клинкера $N=1,71-1,90$ [147]. Кое-где в стекле наблюдаются выделения CaS в виде дендритных, скелетных форм размером от 4 до 20 мкм.

На поверхности обломков шлака в более светлых «корочках» до 1-3 мм шириной присутствует кальцит CaCO_3 в виде отдельных зёрен размером 4-12 мкм и агрегатов.

Проба фракции <0,63 мм по составу и структуре похожа на пробу фракции >20 мм, но отличается наличием обломков кварца и большим содержанием кальцита. Возможно, присутствует портландит – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в виде мелких (≤ 4 мкм) зёрен в тонкозернистых агрегатах совместно с кальцитом.

Результаты рентгенофазового и петрографического анализов показали сходство в обнаружении определенных минералов и их количественном вкладе (табл. 2.1). Двумя методами обнаружены минералы: кварц, двухкальциевый силикат, псевдоволластонит, мелилиты. Суммарное содержание трех первых минералов, определенное с использованием двух экспериментальных анализов, одного порядка.

Вместе с тем имеются и отличия в определении минерального состава двумя методами. Основные качественные различия состоят в том, что рентгенофазовым методом в составе кристаллической фазы обнаружен ранкинит с достаточно высокой массовой долей.

Петрографическим анализом дополнительно установлено присутствие пироксенов: диопсида и геденбергита, кальцита, ольдгамита и стеклофазы. Массовая доля стеклофазы равна 10-15 %, что укладывается в концентрационный интервал стекла портландцементного клинкера 3-25 % [147]. Двухкальциевый силикат обнаружен в виде различных модификаций. Химически активная α -модификация найдена при рентгенофазовом исследовании.

Количественные различия состоят в том, что массовая доля минералов согласно рентгенофазовому анализу определена только в кристаллической составляющей фракции, а петрографическим анализом – во всей фракции. Основные количественные отличия следующие:

– кварц SiO_2 не обнаружен в крупной фракции шлака с помощью петрографического анализа. Видимо он отсутствует в стеклофазе, поэтому суммарная массовая доля для фракции >20 мм не может быть определена данным методом. По результатам рентгенофазового анализа массовый вклад SiO_2 уменьшается при увеличении размера частиц шлака. Для фракции >20 мм он составляет всего 3,3 % (табл. 2.1);

– общее содержание геленита и окерманита, определенное рентгенофазовым методом выше, чем в петрографическом анализе. В данном случае учтен 10-15 %-ый вклад стеклофазы. Это однозначно свидетельствует об отсутствии мелилитов в аморфной части фракций. Кроме того, имеются расхождения в соотношениях геленита и окерманита, определенных двумя методами. Петрографический анализ показал примерно равное их количество, а рентгенофазовый анализ – существенное преобладание геленита.

2.3.3 Результаты рентгенофазового анализа образцов отвального доменного шлака ММК

Согласно первичным дифрактограммам отдельных гранулометрических фракций доменного шлака по результатам поиска в картотеке PDF-1 найдено несколько фаз. Их наличие нуждалось в подтверждении расчетами по методу Ритвельда ввиду не совсем удовлетворительного соответствия наблюдаемым на дифрактограммах пикам: $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ – ранкинит, SiO_2 – кварц, $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$ – бредигит, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ – окерманит, CaSiO_3 – псевдоволластонит, KAlSi_3O_8 – микроклин (структура представлена

на рис. 8А Приложения), $K_{0,94}Na_{0,06}Al_{1,83}Fe_{0,17}Mg_{0,03}(Al_{0,91}Si_{3,09}O_{10})(OH)_{1,65}O_{0,12}F_{0,23}$ – мусковит (рис. 9А), $(Mg_{0,56}Fe_{0,44})_2Si_2O_6$ – энстатит (рис. 10А), $(Ca_{9,8}Fe_{0,2})(PO_4)_6(F_{1,6}(OH)_{0,4})$ – фторапатит (рис. 11А), $K(Al_4Si_2O_9(OH)_3)$ – иллит (рис. 12А). На рис. 13А Приложения показаны результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограмм гранулометрических фракций шлака. В таблице 2.2 приведена массовая доля каждой из указанных фаз в образцах. 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. 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 таблице 2.2 величин в 2-3 раза превосходит стандартные отклонения. Расчет микроструктурных характеристик

Таблица 2.2

Результаты рентгенофазового анализа гранулометрических фракций отвального доменного шлака ММК

Фаза	Массовая доля минералов (%) в гранулометрических фракциях, мм		
	<0,63	2,5-5	>10
Кварц SiO_2	7,2(3)	24,5(5)	3,0(2)
*Псевдоволластонит $CaSiO_3$ (α - $CaO \cdot SiO_2$)	16,6(4)	5,39(15)	19,5(5)
*Окерманит $Ca_2MgSi_2O_7$ ($2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$)	38,2(9)	24,4(4)	46,5(8)
Ранкинит $Ca_3Si_2O_7$ ($3CaO \cdot 2SiO_2$)	15,7(8)	12,0(5)	25,4(6)
Микроклин $KAlSi_3O_8$ ($0,5K_2O \cdot 0,5Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$)	2,2(6)	15,0(3)	–
Мусковит $K_{0,94}Na_{0,06}Al_{1,83}Fe_{0,17}Mg_{0,03}(Al_{0,91}Si_{3,09}O_{10})(OH)_{1,65}O_{0,12}F_{0,23}$	3,3(4)	6,5(6)	–
Энстатит $(Mg_{0,56}Fe_{0,44})_2(Si_2O_6)$	8,4(1,2)	8,5(9)	–
*Бредигит $Ca_{14}Mg_2(SiO_4)_8$ (α - $2CaO \cdot SiO_2$)	8,5(4)	3,9(3)	–
Фторапатит $(Ca_{9,8}Fe_{0,2})(PO_4)_6(F_{1,6}(OH)_{0,4})$	–	–	3,7(9)
Иллит $K(Al_4Si_2O_9(OH)_3)$ ($0,5K_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 1,5 H_2O$)	–	–	1,9(3)

*Гидравлически активные минералы

показал отсутствие уширения пиков во всех образцах, то есть 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, согласно [148] конечными продуктами кристаллизации основных доменных шлаков являются геленит, ранкинит и β -двухкальциевый силикат или ранкинит, псевдоволластонит и геленит. 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 относится к диортосиликатам. Псевдоволластонит и окерманит характеризуются гидравлической активностью в отличие от геленита, поэтому такая замена одного мелилита другим является выгодной с позиций использования шлака в производстве вяжущих веществ. Псевдоволластонит является метастабильным минералом, с чем и связана его повышенная активность. Бредигит также гидравлически активен. Содержание данного минерала увеличивается с уменьшением размеров частиц фракции, во фракции >20 мкм 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 [148].

Кварц содержится, в основном, во фракции 2,5-5,0 мкм, в остальных фракциях его содержание существенно меньше. Фторапатит 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 равно восьми, поэтому эти минералы могут присутствовать в мелких фракциях в количествах меньше 1-2 %.

Малое содержание аморфной фазы во фракциях шлака подтверждается отсутствием волнообразности и наличием четких

пиков на дифрактограммах (рис. 13А Приложения). Присутствие двухкальциевого силиката (бредигита) – минерала с высокой кристаллизационной способностью обеспечивает преобладание кристаллической части. По данным работы [148] присутствие минералов в кристаллическом состоянии является полезным с позиций повышения прочности вяжущих на основе данных шлаков.

2.3.4 Результаты петрографического анализа образцов отвального доменного шлака ММК

Проба фракции >20 мм шлака ММК неоднородна по структуре с преобладанием порфирированной и мелкокристаллической структур. Участки с определенной структурой имеют размер 0,4-4 мм. На поверхности присутствует большое количество пор округлой, овальной формы от 0,043 до 3,0 мм.

В участках с порфирированной структурой (рис. 2.2) зарегистрированы крупные кристаллы ранкинита $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ изометричной, идиоморфной, коротко-призматической формы размером 40-160 мкм, максимум 160 мкм. В небольшом количестве присутствуют удлинено-призматические кристаллы псевдоволластонита до 120 мкм в длину (рис. 2.3 а). Оба эти минерала располагаются среди основной массы мелилита. Мелилит наблюдается в виде таблитчатых, призматических и неправильной формы зерен размером 15-40 мкм, максимум 60 мкм (рис. 2.3 б, в). Кристаллы мелилита слабо-анизотропные и почти изотропные, $N_{\text{ср.}}=1,642-1,654$, по составу близки к соотношению в твердом

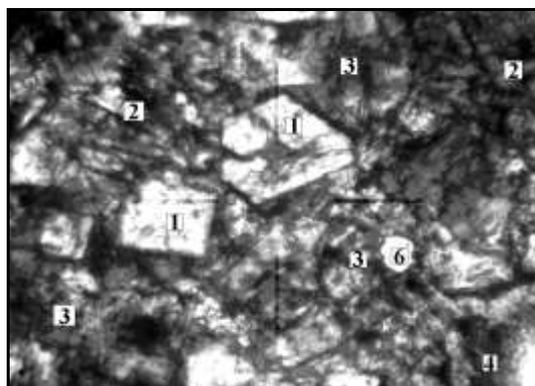


Рис. 2.2. Участок шлака фракции >20 мм с порфирированной структурой:
1 – ранкинит; 2 – псевдоволластонит; 3 – мелилиты; 4 – пироксены;
5 – сульфиды; 6 – поры

растворе 50 % геленита и 50 % окерманита. Иногда в кристаллах мелилита наблюдаются включения удлиненно-призматических кристаллов, изометричных и скелетных выделений до 40 мкм в длину β -CaO·SiO₂ (рис. 2.3 б). Возможно также частичное образование α -CaO·SiO₂, так как ларнит, белит и бредигит не различаются под микроскопом.

Выделены включения удлиненно-призматических (до 40 мкм в длину), субпараллельных кристаллов пироксенов зеленовато-буровой окраски, с плеохроизмом, по-видимому, диопсид – минерал гедембергитового ряда CaO(Mg, Fe)O·2SiO₂ (рис. 2.3 в).

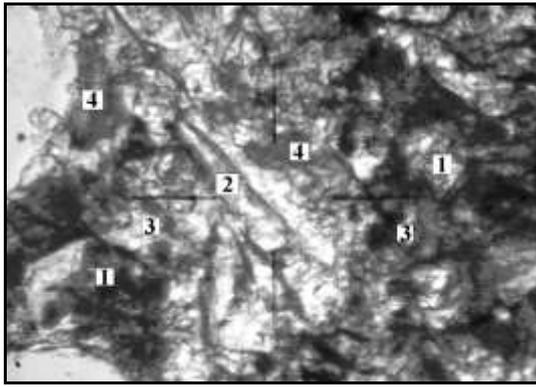
В кристаллах ранкинита и в основной массе иногда наблюдаются включения крестообразных сростков до 20 мкм длиной ольдгамита CaS с размером кристаллов 4-6 мкм (рис. 2.3 б, г). Встречаются включения кубических темных кристаллов сульфидов железа: FeS, Fe_{1-n}S, троллита, пирротина, иногда образующих скопления (рис. 2.3 б, г).

Различаются редкие пластинки с *N* близким к лейциту β -KSi₂AlO₆. В небольшом количестве в основной массе наблюдается частично девитрифицированное стекло и округлые металловидные включения до 40 мкм размером.

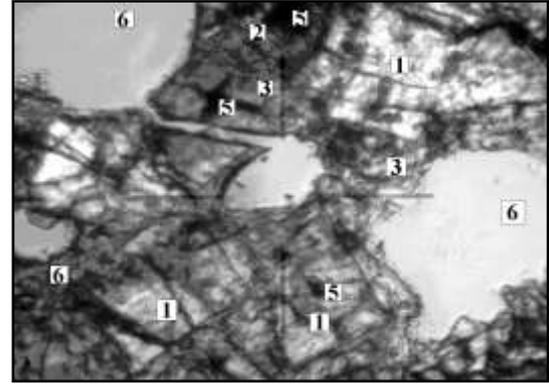
Участки с мелкокристаллической структурой имеют аналогичный качественный минеральный состав, но отличаются размером кристаллов: от 4-12 мкм до 8-20 мкм, максимум 40 мкм (рис. 2.4 а, б). Количественное соотношение минералов в участках с различной структурой варьирует.

На поверхности обломков шлака наблюдается белая рыхлая корочка, состоящая из «вторичных» минералов, образовавшихся в процессе взаимодействия шлака с водой и воздухом. Различаются тонкозернистые (4-12 мкм) агрегаты, состоящие из кальцита CaCO₃ и портландита Ca(OH)₂.

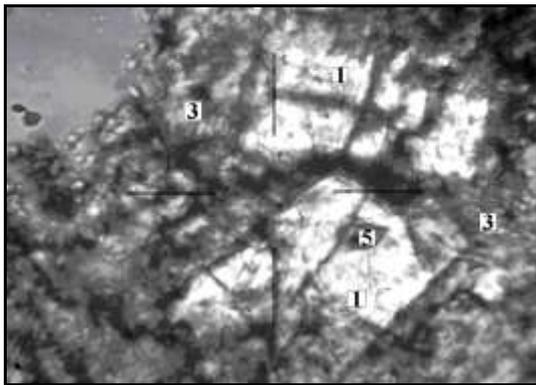
Проба фракции 2,5-5 мм на 50 % состоит из обломков гранита и на 50 % из обломков шлака. Гранит состоит из крупных монокристаллов кварца, полевых шпатов, слюдистых и темноцветных минералов. Среди полевых шпатов преобладает микроклин и ортоклаз – K₂O·Al₂O₃·6SiO₂, в небольшом количестве присутствуют плагиоклазы кислого состава альбит и олигоклаз Na₂O·Al₂O₃·6SiO₂ с 0-20 % CaO·Al₂O₃·2SiO₂. Из слюдистых минералов наблюдаются биотит K₂O·6(Mg,Fe)O(Al,Fe)₂O₃·6SiO₂·H₂O и мусковит K₂O·Al₂O₃·6SiO₂·2H₂O. Темноцветными минералами представлены



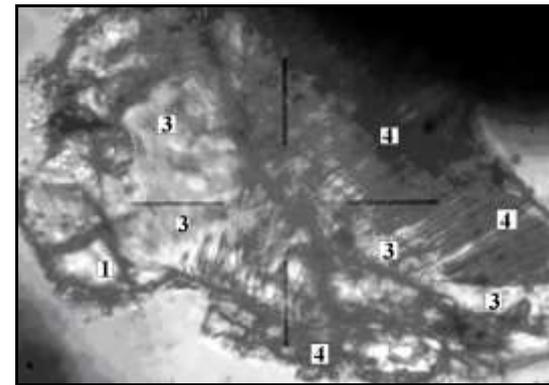
а



б

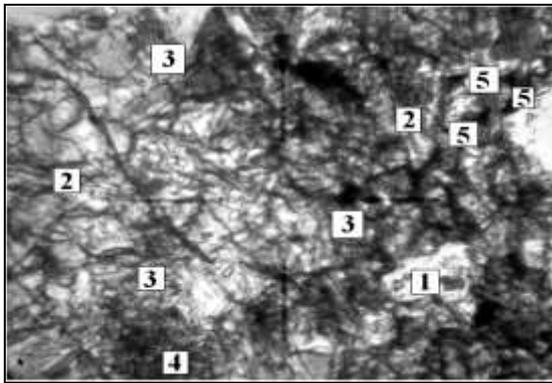


в

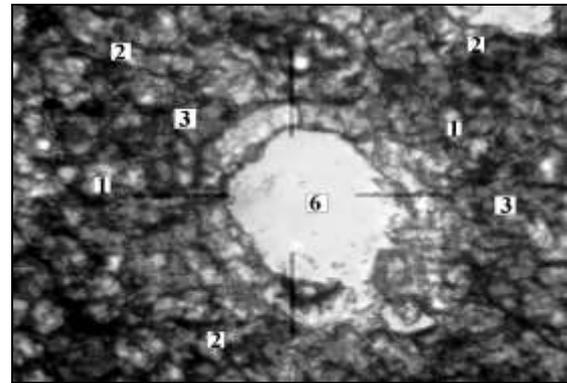


г

Рис. 2.3. Кристаллы участка шлака с порфировидной структурой фракции >20 мм. Обозначения аналогичны рис. 2.2



а



б

Рис. 2.4. Участки шлака фракции >20 мм с мелкокристаллической структурой. Обозначения аналогичны рис. 2.2

роговая обманка, пироксены. Как включения в кварце присутствует рутил, циркон, турмалин и другие акцессорные минералы. Присутствие гранитной компоненты отходов можно объяснить совместным складированием отходов различного происхождения на территории отвала и некорректностью отбора проб.

Шлак данной фракции имеет мелкокристаллическую структуру. Размер кристаллов в основном 4-12 мкм, максимум 20 мкм. В сравнении с пробой фракции >20 мм, проба фракции 2,5-5,0 мм отличается несколько большим содержанием β -2CaO·SiO₂ (или α'), в отдельных обломках β -2CaO·SiO₂ образует удлиненно-призматические кристаллы до 80 мкм в длину.

Проба фракции <0,63 мм по минеральному составу и структуре подобна пробе 2,5-5 мм. Она содержит 20-30 % обломков гранита и 70-80 % обломков шлака. Количественные результаты петрографического анализа представлены в таблице 2.3.

Достоверность минералогического состава отвального доменного шлака доказана хорошим соответствием результатов количественного анализа, полученных различными методами исследования. Сравнительный анализ данных петрографического и ранее проведенного рентгенофазового анализа фракций шлака (табл. 2.3) показывает хорошее соответствие массовых долей минералов ранкинита, псевдоволластонита, бредигита, мелилитов и пироксенов (энстатит). Вместе с тем, в данных петрографического анализа по сравнению с результатами рентгенофазового исследования завышены массовые доли минералов ранкинита, псевдоволластонита и мелилитам во фракции 2,5-5,0 мм и занижено содержание пироксенов во фракциях 2,5-5,0 и <0,63 мм. Отличительной чертой результатов петрографического анализа является дополнительное обнаружение небольших количеств ольдгамита, сульфидов железа, металлических включений и «вторичных минералов» (кальцит, портландит) в шлаковой компоненте фракций по сравнению с рентгенофазовым методом исследования.

Доказана достоверность результатов по минералогическому составу отвального доменного шлака ММК. Наблюдается хорошее соответствие массовых долей главных минералов шлака, обнаруженных различными методами исследования.

Таблица 2.3

**Результаты петрографического анализа гранулометрических фракций
отвального доменного шлака ММК**

Примерное количественное соотношение минералов, %	Массовая доля (%) фаз в гранулометрической фракции, мм				
	>20	2,5-5,0		<0,63	
	шлак 100 %	гранит 50 %	шлак 50 %	гранит 20-30 %	шлак 70-80 %
Ранкинит $2CaO \cdot 3SiO_2$	20-25	-	15-20	-	15-20
Псевдоволластонит $\alpha' - CaO \cdot SiO_2$	13-17	-	10-15	-	15-20
Ларнит, бредигит $\beta - 2CaO \cdot SiO_2$	4-6	-	8-12	-	10-12
Мелилиты (окерманит-геленит)	38-42	-	40-45	-	44-46
Пироксены	5-7	-	5-7	-	5-7
Ольдгамит CaS	2-4	-	3-5	-	3-5
Сульфиды железа	1-3	-	2-4	-	2-4
Стеклофаза	5-7	-	5-7	-	5-7
Лейцит	Следы до 1 %	-	Следы	-	Следы
Металлические включения	Следы до 1 %	-	Следы до 1 %	-	Следы до 1 %
Кварц	Следы	25-30	-	25-30	-
Микроклин, ортоклаз	-	30-35	-	30-35	-
Плагиоклазы (альбит- олигоклаз)	-	10-20	-	10-15	-
Слюды, мусковит, биотит	-	5-10	-	5-10	-
Темноцветные: пироксены, роговая обманка	-	5-10	-	5-10	-
Акцессорные минералы: рутил, циркон	-	Следы до 1 %	-	Следы до 1 %	-
«Вторичные» минералы: кальцит, портландит * – сверх 100 %	3-5*	-	2-4*	-	3-5*

2.3.5 Результаты рентгенофазового анализа образцов отвального доменного шлака ДМК

Согласно полученным дифрактограммам образцов отвального доменного шлака ДМК и по результатам поиска в картотеке PDF-1 найдено несколько фаз, наличие которых нуждалось в подтверждении расчетами по методу Ритвельда ввиду не совсем удовлетворительного соответствия наблюдаемым на дифрактограммах пикам: $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ – ранкинит, $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$ – бредигит, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ – окерманит, CaSiO_3 – псевдоволластонит, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ – геленит, $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ – мервинит, $\text{Ca}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)(\text{OH})_2$ – деллаит, KFeO_2 – феррат калия, FeS_2 – марказит. На рис. 18А-22А Приложения показаны результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограмм образцов шлака ДМК. В табл. 2.4 приведены массовые доли каждой из указанных фаз. В скобках указаны стандартные отклонения величин, полученные в результате уточнения. Если при уточнении по методу Ритвельда было обнаружено уширение линий, вызванное уменьшением размера кристаллитов той или иной фазы в образце, то средний размер кристаллитов такой фазы (нм) приведен в знаменателе. Отсутствие знаменателя означает, что для данной фазы средний размер кристаллитов превосходит 500 нм, то есть размерный эффект отсутствует.

Приведенные в табл. 2.4 данные показывают, что образцы фракций шлака имеют сходный фазовый состав, с незначительным варьированием количественного содержания фаз. Основными фазами фракций шлака ДМК являются геленит, псевдоволластонит, мервинит и деллаит. Окерманит и бредигит присутствуют в меньших количествах. Высокодисперсный деллаит, очевидно, является продуктом взаимодействия шлаков с атмосферными осадками, и поэтому его содержание в рыхлых образцах несколько больше, чем в средней пробе.

Из всех образцов шлака ДМК заметно выделяется по своему составу образец фракции >10 мм – это твердые камни почти черного цвета, составляющие около половины пробы. Эти камни, в отличие от светло-серых, значительно труднее поддавались измельчению и поэтому были проанализированы отдельно. Основными фазами в данном образце являются геленит, ранкинит и псевдоволластонит, но содержание ранкинита заметно выше, чем в остальных образцах

**Результаты рентгенофазового анализа гранулометрических фракций
отвального доменного шлака ДМК**

Фаза	Массовая доля минералов (%) в гранулометрических фракциях, мм				
	<0,63	2,5-5,0	>10, цвет		средняя проба
			светло-серые	темно-серые	
Геленит $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	43(1)/67	40,8(8)/43	41(1)/36	50(2)/65	33(1)/46
*Псевдоволластонит CaSiO_3	13,3(4)/43	14,7(5)/35	16,7(4)/36	12,9(4)/45	16,5(4)/36
Мервинит $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$	11,1(7)/51	7,5(4)/50	13,7(6)/71	–	24(1)/80
Ранкинит $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$	10,7(4)/173	12,2(4)/164	1,9(3)/91	28(1)/113	5,5(3)/156
*Окерманит $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	6,2(4)	5,7(4)	6,0(4)/91	4,9(4)/129	4,2(4)/470
Деллаит $\text{Ca}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)(\text{OH})_2$	10(1)/19	12,4(9)/28	13,6(9)/15	–	8,9(8)/26
*Бредигит $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$	5,2(3)	6,7(4)	7,1(2)	–	7,8(2)
Феррат калия KFeO_2	–	–	–	1,5(1)/482	–
Марказит FeS_2	–	–	–	2,6(4)	–

*Гидравлически активные минералы

шлаков ДМК. Кроме того, в этом образце отсутствуют деллаит и бредигит, зато в малых количествах обнаружены две железосодержащие фазы: феррат калия и марказит.

2.3.6 Результаты рентгенофазового анализа образцов отвального доменного шлака АМК

Неполная кристаллизация минералов отвального доменного шлака АМК подтверждается небольшой интенсивностью линий на всех дифрактограммах образцов, несмотря на длительное время экспозиции при проведении рентгенофазового анализа. Поиск по картотеке PDF-1 выявил около 20 фаз, дающих подходящие дифракционные картины. Поэтому результаты этого поиска нуждались в подтверждении расчетами по методу Ритвельда. На рис. 23А-28А Приложения показаны результаты уточнения по методу Ритвельда для каждого образца. Ввиду довольно большого числа фаз в каждом образце микроструктурные характеристики фаз определить не удалось.

Фракции шлака имеют сходный состав (таблица 2.5). Основными фазами во всех образцах являются геленит, псевдоволластонит, ранкинит, бредигит и окерманит, содержание остальных фаз существенно меньше. Если учесть, что геленит и окерманит являются изоструктурными минералами, то можно утверждать, что эти минералы составляют около 40 мас. % в каждом из образцов.

Содержание кварца во всех фракциях является приблизительно одинаковым, поскольку при растирании образцов было замечено, что в крупных фракциях присутствуют очень твердые зерна размером от 0,5 до 3,0 мм, которые не поддавались растиранию, и их приходилось удалять из растертого образца под микроскопом. Можно предположить, что зерна представляли собой кварц.

Кальцит является либо продуктом взаимодействия оксида кальция с атмосферным углекислым газом, либо образуется при разрушении шлаковых минералов сложного состава (везувинита) в процессе старения и кристаллизации шлака. Массовая доля кальцита в мелких фракциях заметно больше, чем в крупных.

Содержание гипса плохо коррелирует с результатами элементного анализа, который показал заметное количество серы в каждой из фракций шлака. Это несоответствие можно пояснить тем, что, видимо, в шлаке присутствует сульфат кальция как безводный, так и гидратированный, из которых устойчивой модификацией является дигидрат, обнаруженный на дифрактограммах.

**Результаты рентгенофазового анализа гранулометрических фракций
отвального доменного шлака АМК**

Фаза	Массовая доля минералов (%) фаз в гранулометрических фракциях, мм					
	<0,63	0,63-1,25	1,25-2,5	2,5-5,0	5,0-10,0	>10
Геленит $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7$	27,3	32,3	32,1	32,6	34,2	31,8
*Псевдоволластонит CaSiO_3	16,3	16,6	16,8	14,9	16,4	19,7
Ранкинит $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$	11,7	13,6	14,1	15,9	16,7	13,8
*Бредигит $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$	15,4	12,2	13,7	12,0	14,1	8,7
*Окерманит $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	10,3	9,4	8,2	6,9	9,4	14,7
Кальцит CaCO_3	7,7	7,0	6,0	6,8	3,0	2,6
Микроклин KAlSi_3O_8	3,3	3,9	4,7	4,8	2,9	2,7
Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,8	2,9	2,9	3,5	1,6	3,8
Везувианит $\text{Ca}_{19,06}(\text{Al}_{8,82}\text{Mg}_{2,71}\text{Fe}_{1,45}\text{Ti}_{0,16})$ $(\text{SiO}_4)_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_4\text{O}(\text{OH})(\text{OH})_{6,56}\text{F}_{1,44}$	–	–	–	1,6	0,8	1,1
Кварц SiO_2	6,1	2,3	1,6	1,2	0,9	1,1

*Гидравлически активные минералы

Переходные металлы третьей группы, выявленные элементным анализом, не обнаруживаются в виде отдельных фаз на рентгенограммах, поскольку они замещают магний или алюминий в бредигите, гелените и окерманите. Натрий, обнаруженный элементным анализом, может частично замещать кальций в кальцийсодержащих фазах и изоморфно замещать калий в микроклине. Природный микроклин обычно содержит некоторое количество натрия.

**2.3.7 Результаты рентгенофазового анализа образцов
гранулированного и отвального доменного шлака
«АрселорМиттал»**

На металлургических предприятиях одновременно образуются как отвальные, так и гранулированные шлаки. Поэтому представляло интерес сравнить их по химическому составу и свойствам, что было сделано на примере доменных шлаков «АрселорМиттал».

Полученные дифрактограммы гранулированного доменного шлака фракций <0,63 мм и 1,25-2,5 мм 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. На рис. 29А-32А Приложения показаны результаты уточнения по методу Ритвельда для различных фракций шлака. В таблице 2.6 приведены массовые доли каждой из найденных в образцах фаз. В скобках указаны стандартные отклонения величин, полученные в результате уточнения. Расчет микроструктурных характеристик показал

Таблица 2.6

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

Фаза	Массовая доля минералов (%) в гранулометрических фракциях, мм				
	Гранулированный шлак				Отвальный шлак средняя проба
	<0,63	1,25-2,5	>10, цвет		
белый			серый		
Кварц SiO ₂	8,6(3)	7,7(3)	–	–	–
Галит NaCl	58(2)	82(2)	–	–	–
Альбит NaAlSi ₃ O ₈	14(2)	0,97(4)	–	–	–
Кальцит CaCO ₃	9,3(9)	9,3(1,7)	5,3(2)	33,2(5)	–
Мусковит K _{0,94} Na _{0,06} Al _{1,83} Fe _{0,17} Mg _{0,03} (Al _{0,91} Si _{3,09} O ₁₀)(OH) _{1,65} O _{0,12} F _{0,23}	9,8(6)	–	–	–	–
Геленит Ca ₂ Al(Al,Si) ₂ O ₇	–	–	55,9(6)	24,5(5)	–
*Окерманит Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	–	–	9,5(3)	5,5(3)	10,0(5)
Микроклин KAlSi ₃ O ₈	–	–	–	6,5(4)	2,5(7)/400
Ранкинит Ca ₃ Si ₂ O ₇	–	–	28,9(3)	4,8(4)	16(1)/102
*Псевдоволластонит CaSiO ₃	–	–	–	4,3(4)	–
Ольдгамит CaS	–	–	0,48(6)	15,1(2)	–
Мервинит Ca ₃ MgSi ₂ O ₈	–	–	–	6,1(2)	–
*Бредигит Ca ₁₄ Mg ₂ (SiO ₄) ₈	–	–	–	–	1,6(3)
Сребродольскит Ca ₂ Fe ₂ O ₅	–	–	–	–	29,8(9)/141
Якобсит MnFe ₂ O ₄	–	–	–	–	8,5(3)/418
*Ларнит β-Ca ₂ SiO ₄	–	–	–	–	32(1)/90

*Гидравлически активные минералы

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 «АрселорМиттал» 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, характерные для крупной фракции и ранее зарегистрированные в шлаках «Запорожсталь», ММК и ДМК, представляющие интерес с позиций использования в производстве строительных материалов.

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. Мусковит, обнаруженный в незначительных количествах во фракции $<0,63$ мм (табл. 2.6), является одним из продуктов такого взаимодействия.

Наличие аморфных продуктов хорошо видно на рентгенограммах порошка и гранул шлака в виде размытого максимума на фоне в области углов $20-40^\circ$ (рис. 29А, 30А Приложения). При этом данные количественного фазового анализа, приведенные в табл. 2.6, относятся только к кристаллической части соответствующих образцов. Дополнительным аргументом в пользу этого утверждения может служить то, что мелкие и крупные фракции шлака весьма существенно различаются по составу. Единственным общим компонентом для них является кальцит. Необходимо отметить, что вторым общим компонентом может быть галит NaCl. Галит и ольдгамит принадлежат к одному структурному типу и дают схожие рентгенограммы, так как параметры решетки для обеих структур близки ($5,64 \text{ \AA}$ для NaCl и $5,68 \text{ \AA}$ для CaS). Поскольку элементный анализ показывал наличие натрия и хлора только в мелких фракциях, а рентгенофазовый анализ четко показал присутствие в камневидных образцах фазы со структурой типа NaCl, то при уточнении по методу Ритвельда в качестве одной из фаз использована структура CaS. Она не противоречит данным

элементного анализа и сходна со структурой NaCl. Однако полученные в результате уточнения значения параметров решетки больше отвечают структуре NaCl, чем структуре CaS. Хотя нельзя отрицать и того, что если структура CaS является дефектной вследствие, например, частичного замещения кальция железом или марганцем, то для такой структуры можно ожидать уменьшения параметра решетки.

Крупнокристаллические фракции шлака существенно отличаются по содержанию найденных в них фаз от фракций <0,63 мм и 1,25-2,5 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 (рис. 4А и 6А) 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.

На рис. 33А Приложения показан результат уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы средней пробы отвального доменного шлака «АрселорМиттал». Средняя проба отвального доменного шлака «АрселорМиттал» по составу весьма существенно отличается от проб гранулированного шлака. Основными фазами являются ларнит (рис. 34А Приложения) и железосодержащая фаза сребродольскит (рис. 35А), в заметных количествах присутствуют ранкинит, окерманит и железо-марганцевая шпинель якобит (рис. 36А). В малых количествах обнаружены микроклин и бредигит.

В отличие от гранулированного доменного шлака данного предприятия отвальный шлак содержит гораздо больше гидравлически активных минералов 43,6 %: 10 % окерманит + 1,6 % бредигит + 32 % ларнит. Судя по минералогическому составу, отвальный шлак может проявлять более высокую активность при взаимодействии с водой. Данное обстоятельство опровергает общепринятое мнение о низкой гидравлической активности отвальных доменных шлаков по сравнению с гранулированными

шлаками и подтверждает целесообразность обязательной оценки гидравлических свойств шлаковых отходов перед их использованием в качестве компонентов строительных материалов, например, ШПЦ.

2.4 Результаты исследования химического элементного состава доменных шлаков и морфологии поверхности частиц шлаков

2.4.1 Электронно-зондовый микроанализ

Химический элементный состав шлаков определен с помощью метода 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 %.

2.4.2. Результаты электронно-зондового исследования образцов отвального доменного шлака «Запорожсталь»

Рентгеновские спектры фракций отвального шлака «Запорожсталь» приведены на рис. 37А-39А Приложения. Согласно им рассчитан химический элементный состав фракций шлака, приведенный в таблице 2.7. Этот состав отражает общее содержание элементов в кристаллическом и аморфном состояниях веществ.

Результаты микрорентгеновского анализа хорошо коррелируют с результатами рентгенофазового анализа фракций шлака (таблица 2.1). Массовые доли основных элементов изменяются в зависимости от содержания минералов фракций шлака.

Так уменьшение содержания кремния во фракции >20 мм связано с уменьшением массовой доли SiO_2 , как по данным рентгенофазового, так и петрографического анализа. Содержание кальция полностью соответствует содержанию его оксида в кристаллической части шлака. Неплохое соответствие наблюдается для алюминия и магния за исключением фракций, соответственно >20 мм и 2,5-5,0 мм. Предположительно причиной может быть неизвестное содержание элемента в аморфном состоянии.

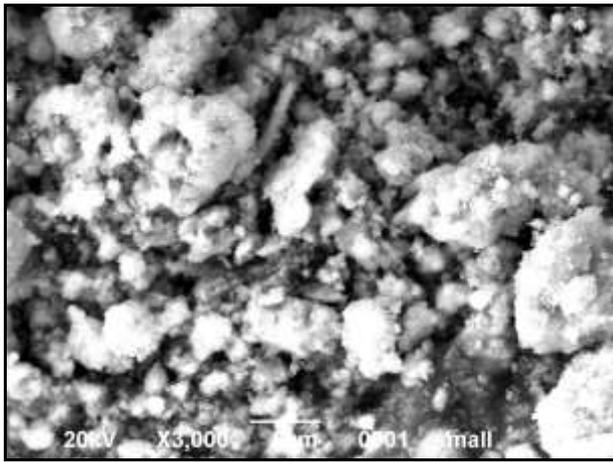
В составе доменного шлака с помощью рентгенофазового анализа не удалось идентифицировать соединения калия, натрия, серы, хлора, меди и титана, они не входят в состав минералов.

**Результаты электронно-зондового микроанализа фракций
отвального шлака «Запорожсталь»**

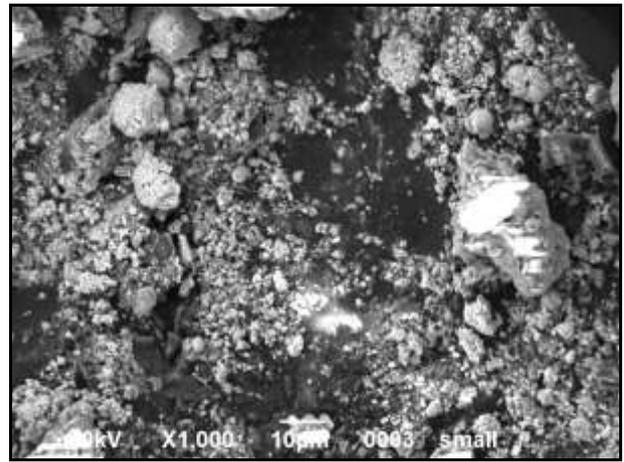
Элемент	Массовая доля (%) элемента во фракции, мм		
	<0,63	2,5-5,0	>20
Si	10,42	10,80	8,69
Ca	30,81	25,67	28,53
Al	1,65	1,87	1,10
Fe	0,92	0,66	0,18
S	2,12	2,04	2,64
Mg	0,84	0,97	0,72
K	0,53	0,57	0,33
Na	0,33	0,38	-
Cu	0,50	-	-
Ti	0,17	0,18	0,10
Cl	-	-	0,08
O	51,70	51,69	57,63

Однако данные элементы были зарегистрированы с помощью сканирующего электронного микроскопа. Отсюда можно предположить, что ионы или соединения указанных элементов могут сорбироваться поверхностью частиц минералов. Например, максимальное содержание калия, натрия и титана характерно для фракции 2,5-5,0 мм.

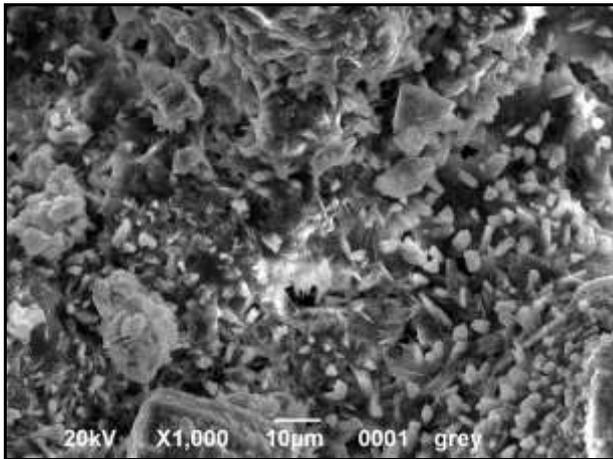
Сорбционная активность поверхности частиц обычно определяется морфологическими особенностями их поверхности и возрастает при увеличении степени ее разрыхления. Микрофотографии поверхности зёрен фракций доменного шлака при различных увеличениях (рис. 2.5) свидетельствуют о высокой степени разрыхления поверхности частиц фракции <0,63 мм, она состоит из мелких кристаллов. Для фракции 2,5-5,0 мм характерно присутствие игольчатых структур, характеризующихся высокой сорбционной способностью. Частицы же фракции >20 мм имеют пластинчатое строение, при котором сорбция осуществляется в меньшей степени.



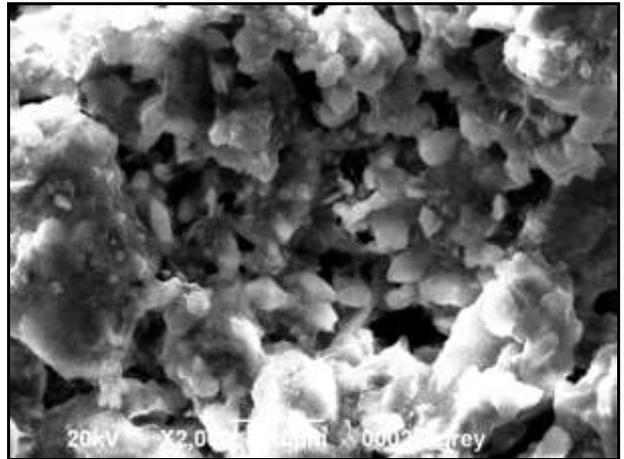
а



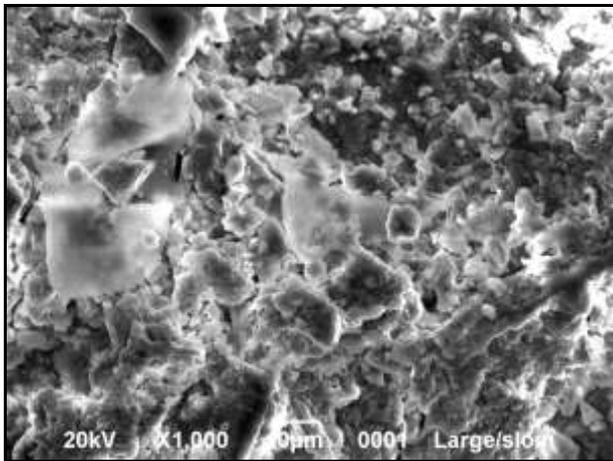
б



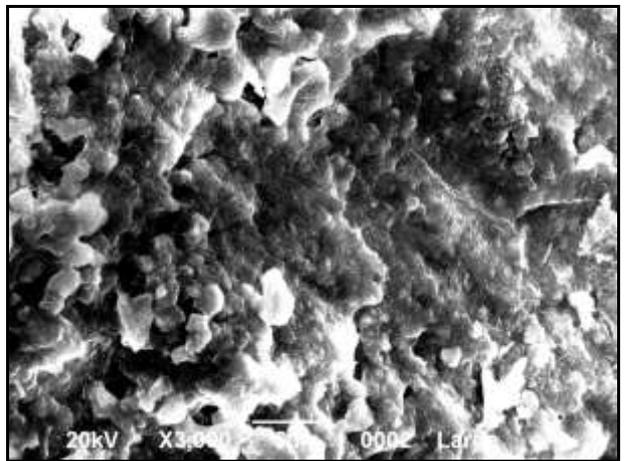
в



г



д



е

Рис. 2.5. Микрофотографии поверхности частиц отвального доменного шлака «Запорожсталь» разных фракций и увеличения: а, б – фракция <math><0,63\text{ мм}</math>; в, г – фракция $2,5\text{--}5,0\text{ мм}$; д, е – фракция $>20\text{ мм}$. Увеличение (×): б, в, д – 1000; г – 2000, а, е – 3000

2.4.3 Расчет массовой доля кристаллического и аморфного состояний отвального доменного шлака «Запорожсталь»

Присутствие веществ в аморфном состоянии подтверждается выраженным волнистым фоном на рентгеновских дифрактограммах некоторых образцов шлаков. В связи с этим на примере фракций отвального доменного шлака «Запорожсталь» проведен расчет массовой доли кристаллического (a) и аморфного состояния вещества ($1-a$). Для расчета использовали уравнение:

$$ax_1 + (1-a)x_2 = x_3, \quad (2.1)$$

где x_1 , x_2 , x_3 – соответственно массовая доля (%) SiO_2 в кристаллическом, аморфном состояниях и общее содержание SiO_2 согласно элементному анализу во фракциях шлака.

x_1 – определяется по данным минералогии (таблица 2.1);

x_2 – по данным петрографического анализа (таблица 2.1);

x_3 – по данным микрорентгеновского анализа (таблица 2.7).

Результаты расчета массовой доли оксидов приведены в таблицах 2.8 и 2.9. Результаты расчета среднего содержания кристаллического и аморфного состояний вещества приведены в таблице 2.10. Шлак наполовину состоит из веществ в аморфном состоянии, что подтверждает возможность сорбции посторонних ионов и соединений за счет поглощения сорбционно-активной поверхностью шлака. В крупной фракции шлака массовый вклад аморфного состояния вещества немного выше. Массовая доля аморфного состояния очень высока, если принять во внимание, что шлак является отвальным, то есть медленно охлажденным. Для сравнения можно привести данные [149] для варианта мокрой грануляции, когда доменный шлак охлаждается быстро и на 40-95 % затвердевает в стекло. В данной работе также показано, что в зависимости от скорости остывания часть отвальных шлаков превращается в тяжелые стекловидные материалы, обладающие пониженной прочностью, но высокой гидравлической активностью.

Согласно [110] количественным показателем массового вклада аморфного состояния вещества в шлаках также служит модуль основности $M_0 = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$. В шлаках с $M_0=1$ может содержаться приблизительно 50-70 % кристаллитов, а высокоосновные шлаки с $M_0=1,3$ вообще невозможно получить в стекловидном состоянии.

Таблица 2.8

Расчет массовой доли SiO₂ согласно результатам рентгенофазового и микрорентгеновского анализа фракций шлака

Оксид	Массовая доля оксидов (%) во фракциях шлака (мм) по результатам анализа			
	рентгеновского		микрорентгеновского (элементного)	
	<0,63	>20	<0,63	>20
SiO ₂	39,8	34,8	22,17	18,49
CaO	47,0	49,4	43,39	40,18
Al ₂ O ₃	11,9	15,3	3,11	2,08
Fe ₂ O ₃	–	–	1,31	0,26
SO ₃	–	–	5,3	6,6
MgO	1,0	0,5	1,4	1,2
K ₂ O	–	–	0,64	0,4
Na ₂ O	–	–	0,45	–
CuO	–	–	0,63	–
TiO ₂	–	–	0,28	0,17

Таблица 2.9

Расчет массовой доли SiO₂ согласно результатам петрографического анализа

Фаза	Массовая доля, %	Массовая доля SiO ₂ , %
Na ₂ O·SiO ₂ стеклофаза	10-15 %	4,9-7,35 (среднее 6,13)

Таблица 2.10

Результаты расчета средней массовой доли кристаллического и аморфного состояния вещества

Состояние вещества	Массовая доля (%) различных состояний вещества во фракциях шлака, мм	
	<0,63	>20
кристаллическое	0,476	0,431
аморфное	0,524	0,569

Однако, для фракций шлака «Запорожсталь» <0,63 и >20 мм при $M_o > 1,3$ и соответственно равном 1,68 и 1,99, соединения шлака пребывают в аморфном состоянии. Таким образом, основность шлака – не главный фактор его остекловывания.

2.4.4 Результаты электронно-зондового исследования образцов отвального доменного шлака ММК

Химический элементный состав фракций шлака, определенный с помощью электронно-зондового микроанализа, приведен в таблице 2.11. Его необходимость была вызвана присутствием фтор- и фосфорсодержащих фаз (табл. 2.2). Расхождения результатов минералогического и элементного составов состоят в следующем:

– в результатах элементного анализа отсутствуют фтор и натрий. Однако согласно рентгенофазовому анализу фторсодержащие соединения присутствуют. Из этого можно сделать предположение о том, фтор в этих фазах замещается гидроксильными группами. Кроме того, в небольших количествах фтор в подобных структурах может замещаться хлором, у которого радиус больше. Вклад этих фаз (мусковит в мелких фракциях и фторапатит – в крупных) незначительный, что практически не изменяет массовую долю минералов;

– серу-, титан- и марганецсодержащих фаз не обнаружено (или их содержание слишком мало) рентгенофазовым анализом, однако сера, титан и марганец присутствуют в элементном анализе.

Таблица 2.11

Результаты электронно-зондового микроанализа фракций отвального доменного шлака ММК

Элемент	Массовая доля элемента (%) в гранулометрической фракции доменного шлака, мм		
	<0,63	2,5-5	>20
Si	12,438	9,661	14,104
Ca	42,459	47,218	41,225
Al	1,746	1,682	3,079
Fe	0,805	0,779	0,234
S	2,118	2,002	0,52
Mg	1,659	1,623	1,72
K	0,70	0,723	0,591
Mn	0,358	0,144	0,416
P	0,083	0,10	0,092
Ti	-	-	0,229
O	37,635	36,072	37,789

Подтверждением присутствия серы в минералах был отчетливый запах сероводорода, исходящий в процессе измельчения образцов шлака. Возможно, сера присутствует в виде сульфида или гидросульфида кальция или железа, и эти ее соединения не очень устойчивы. За длительное время съемки дифрактограмм (около 3 суток на каждый образец) они могли разложиться или прореагировать с атмосферной влагой и углекислым газом.

По поводу присутствия указанных элементов в шлаках можно сделать следующие предположения. Во-первых, соединения элементов могут быть аморфными, поэтому не дают линий на дифрактограммах. Во-вторых, ионы элементов или их соединения могут сорбироваться шлаковыми частицами, к чему предрасполагает их развитая поверхность (рис. 2.6). Частицы фракции шлака >20 мм, кроме того, имеют поры и внутренние полости. Малый массовый вклад Mn и Ti также подтверждает предположение о сорбции.

2.4.5 Расчет массовой доли кристаллического и аморфного состояний отвального доменного шлака ММК

Обычно присутствие веществ в аморфном состоянии подтверждается выраженным волнистым фоном на рентгеновских дифрактограммах, что зарегистрировано для образцов шлаков «Запорожсталь» и ДМК. В рассматриваемом случае на дифрактограммах всех гранулометрических фракций шлака волнистый фон отсутствовал. Дифрактограммы соответствуют веществам в кристаллическом состоянии. Петрографическим же анализом было обнаружено небольшое количество стекла, большей частью девитрифицированного. Для более точного определения массовой доли кристаллического (a) и аморфного состояния веществ ($1-a$) во фракции >20 мм отвального доменного шлака провели расчет по уравнению (2.1). $x_1 = 44,18$ % определена по данным рентгенофазового анализа (табл. 2.2); $x_2 = 5-7$ % определена по данным петрографического анализа (табл. 2.3); $x_3 = 30,22$ % определена по данным микрорентгеновского анализа (табл. 2.11).

Результаты расчета среднего содержания кристаллического и аморфного состояний вещества приведены в таблице 2.12. Шлак на 66,5-69,4 % состоит из веществ в кристаллическом состоянии. Расчет проведен для фракции >20 мм отвального шлака. Для других гранулометрических фракций можно сделать предположение об

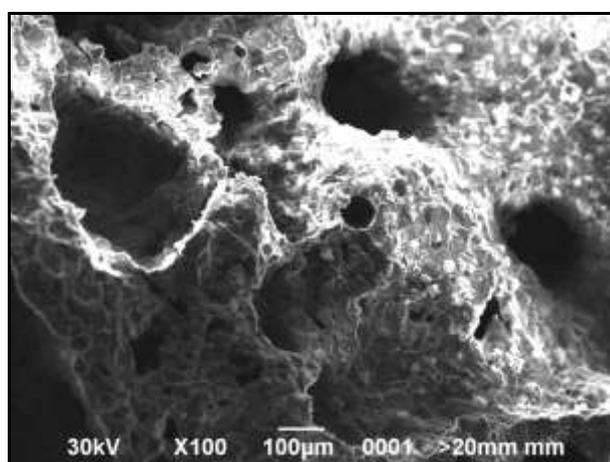
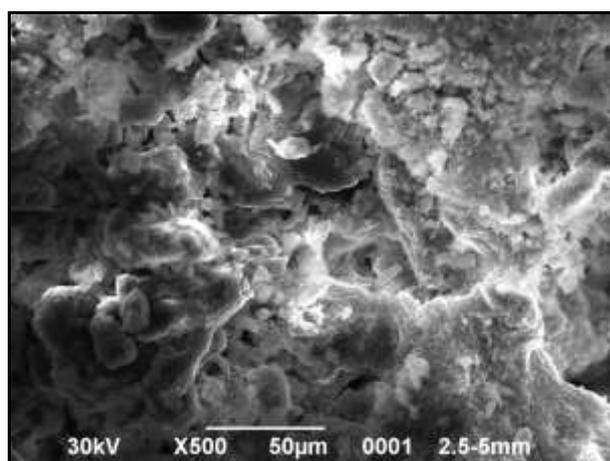
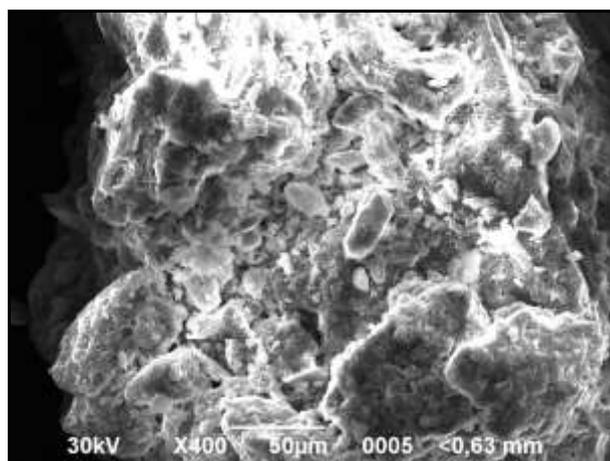


Рис. 2.6. Микрофотографии поверхности частиц отвального доменного шлака ММК. Сверху вниз: фракция <0,63 мм, $\times 400$; фракция 2,5-5,0 мм, $\times 100$; фракция >20 мм, $\times 500$

уменьшении содержания аморфной компоненты, так как массовые доли шлака в образце менее 100 %.

Массовая доля аморфного состояния достаточно высока, если принять во внимание, что шлак является отвальным, то есть медленно

Результаты расчета средней массовой доли кристаллического и аморфного состояния веществ во фракции >20 мм отвального доменного шлака ММК

Состояние вещества	Значения массовых долей (%) различных состояний веществ	
	максимальное	минимальное
кристаллическое	69,4	66,5
аморфное	33,5	30,6

охлажденным. Однако сравнение расчетных данных с другими отвальными доменными шлаками, например, предприятия «Запорожсталь», показывает, что содержание аморфного состояния веществ в отвальном шлаке ММК существенно ниже.

2.4.6 Результаты электронно-зондового исследования образцов отвального доменного шлака ДМК

Химический элементный состав фракций шлака, определенный с помощью электронно-зондового микроанализа, приведен в таблице 2.13. Результаты показывают расхождение с минералогическим составом шлака ДМК (табл. 2.4) по некоторым элементам. Во фракциях шлака отсутствуют минералы, содержащие Mn и Ti. Кроме фракции >10 мм темно-серого цвета минералы также не содержат элементов K, Fe и S. По этому поводу можно сделать предположения, ранее высказанные для шлаков «Запорожсталь» и ММК о присутствии соединений в аморфном состоянии и протекании поверхностной сорбции. Морфологические особенности поверхности частиц фракций шлака подтверждают возможность протекания сорбции (рис. 2.7).

2.4.7 Результаты электронно-зондового исследования образцов отвального доменного шлака АМК

Согласно рентгеновским спектрам фракций шлака рассчитан их химический элементный состав, приведенный в таблице 2.14. Крупнодисперсные фракции имеют неоднородный состав, поэтому для них приведен разброс массовых долей элементов. Полученные результаты несколько расходятся с данными рентгенофазового

Таблица 2.13

**Результаты электронно-зондового микроанализа фракций
отвального шлака ДМК**

Элемент	Массовая доля элемента (%) в гранулометрической фракции доменного шлака, мм				
	<0,63	2,5-5	>10, цвет		средняя проба
			светло-серый	темно-серый	
Si	13,19	12,92	12,93	12,93	14,29
Ca	41,88	39,26	38,11	38,11	39,10
Al	1,58	1,82	1,82	1,82	2,00
Fe	0,64	0,42	0,42	0,42	0,38
S	1,80	3,53	4,34	4,34	1,95
Mg	2,08	2,09	1,27	1,27	2,52
K	0,34	0,58	0,73	0,73	0,42
Mn	0,29	0,34	0,42	0,42	0,36
Ti	0,33	0,17	0,36	0,36	0,22
O	37,86	38,99	39,60	39,60	38,75

Таблица 2.14

**Результаты электронно-зондового микроанализа фракций
отвального доменного шлака АМК**

Элемент	Массовая доля (%) элемента во фракции, мм					
	<0,63	0,63-1,25	1,25-2,5	2,5-5,0	5,0-10,0	>10
Si	11,92	11,49	11,21	9,9-13,58	5,01-6,31	6,32-13,16
Ca	40,0	39,05	38,19	36,57-37,65	38,64-40,91	35,45-56,65
Al	1,96	2,25	1,77	2,35-2,64	0,90-1,32	0,58-2,65
Fe	0,46	0,86	0,68	0,27-0,36	0,30-0,34	0,37-3,17
S	4,30	4,38	5,74	2,41-7,41	9,37-12,57	1,12-2,83
Mg	1,55	1,81	1,50	1,47-2,91	0,66-0,87	1,26-2,06
K	0,265	0,29	0,40	0,56-0,72	0,29-0,38	0,20-0,58
Na	-	0,23	0,26	0,005-0,55	0,15-0,54	0,11-0,38
Mn	0,51	-	0,13	0,044-0,14	0-0,061	0,03-0,07
Ti	0,17	0,25	0,21	0,17-0,22	0-0,11	0,017-0,44
Cl	0,16	0,24	0,21	0,24-0,35	0-0,05	0,16-0,21
O	39,17	39,16	59,33	38,83-40,71	39,80-41,44	33,14-39,05

анализа (табл. 2.5). А именно:

- элементный анализ дополнительно показал присутствие в отдельных фракциях шлака элементов натрия, марганца и титана;
- хлор определяется во всех гранулометрических фракциях, однако не входит в состав кристаллических минералов;
- в результатах элементного анализа отсутствует фтор, зарегистрированный в минерале везувианите рентгенофазовым анализом;
- массовая доля серы во всех фракциях выше, чем ожидается по данным рентгенофазового анализа по минералу гипсу. Не прослеживается корреляции между содержанием гипса во фракциях шлака и массовым вкладом серы.

Ранее высказанное предположение о возможном сорбционном механизме удерживания соединений некоторых элементов минералами шлака и о присутствии веществ шлака в аморфном состоянии подтверждается полученными результатами. Косвенным подтверждением служат микрофотографии поверхности частиц шлака (рис. 2.8). Отмечается высокая развитость и сорбционная активность поверхности частиц фракций, мм: <0,63; 0,63-1,25; 5,0-10,0 по отдельным химическим элементам.

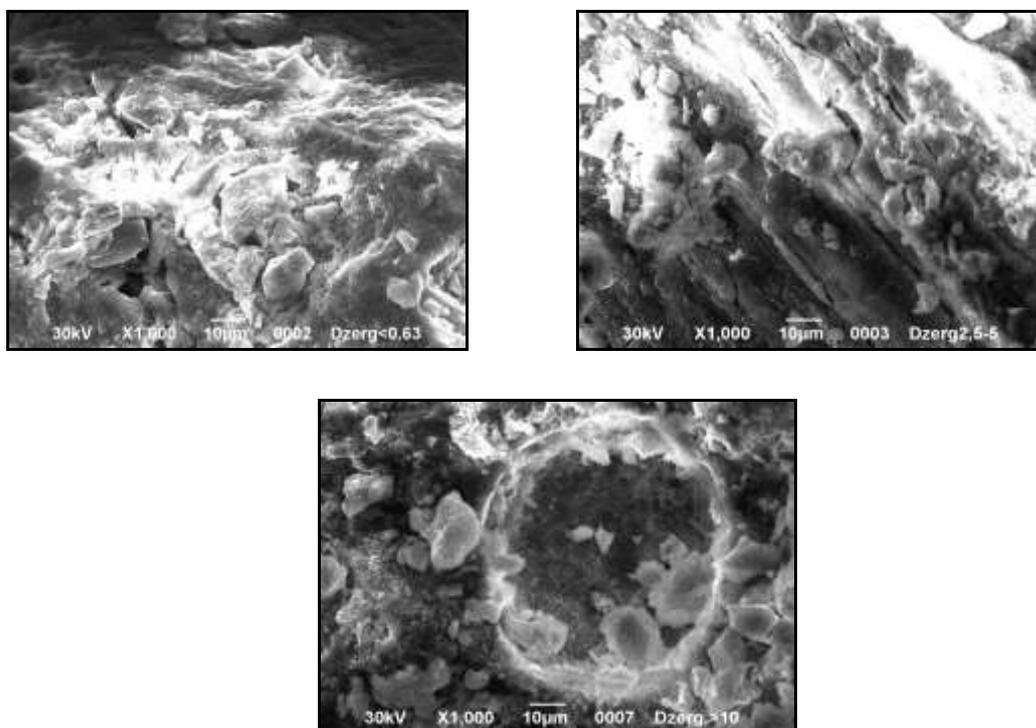


Рис. 2.7. Микрофотографии поверхности частиц отвалного доменного шлака ДМК гранулометрических фракций (слева направо): <0,63 мм, 2,5-5,0 мм, фракция >20 мм, × 1000

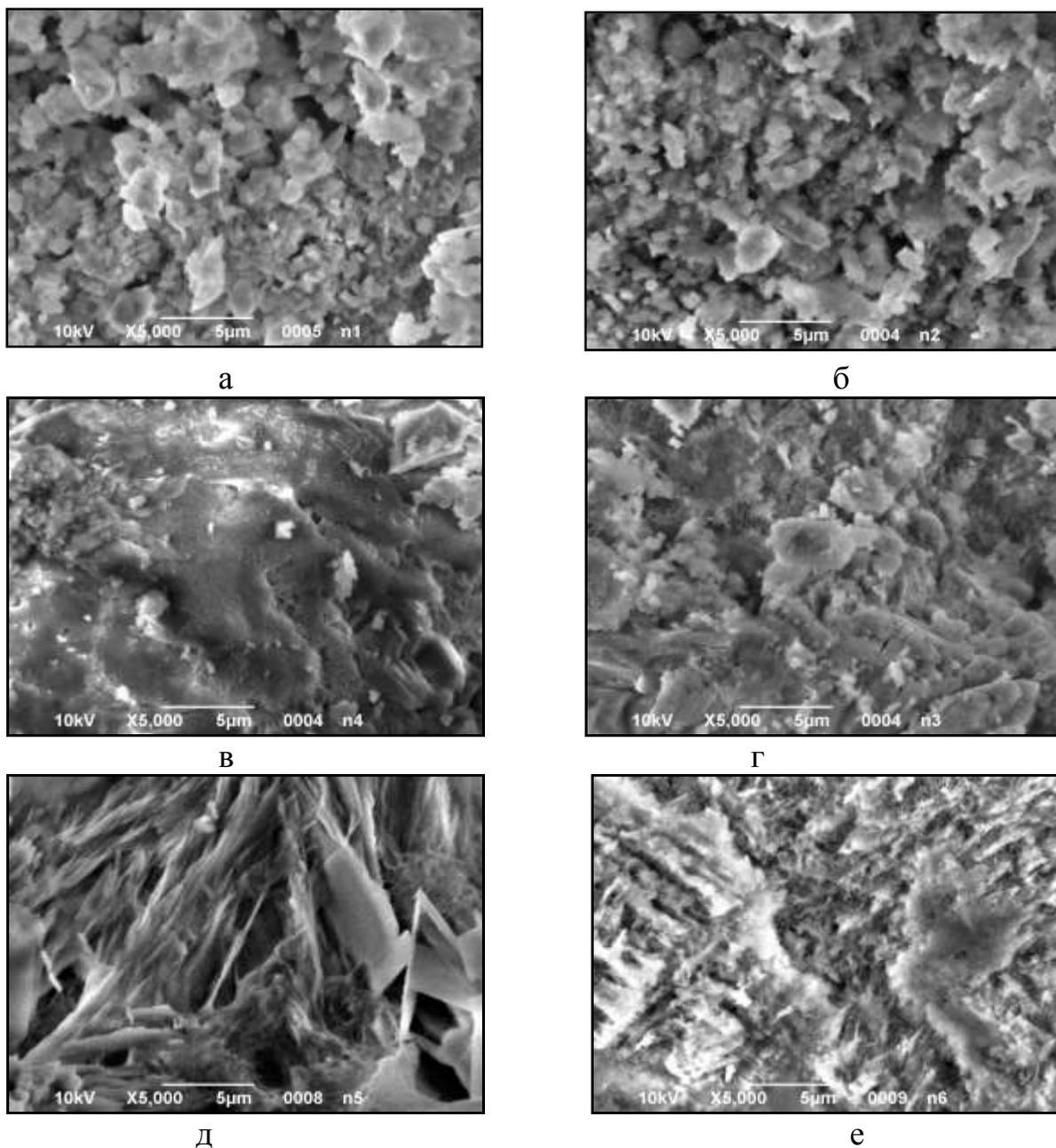


Рис. 2.8. Микрофотографии поверхности частиц отвалного доменного шлака АМК гранулометрических фракций, мм: а – $<0,63$ мм; б – $(0,63-1,25)$; в – $(1,25-2,5)$; г – $(2,5-5,0)$; д – $(5,0-10,0)$; е – >10 ; $\times 5000$

Для гранулометрической фракции $5,0-10,0$ мм характерна отличительная игольчатая форма кристаллов поверхности, ей же соответствует наиболее высокое содержание хлора и серы (при минимальной массовой доле гипса).

Аморфное состояние веществ регистрируется на микрофотографиях фракций $>1,25$ мм. Причем для крупной фракции >10 мм вся поверхность покрыта тонкими короткими волокнами. Для

данной фракции характерно повышенное содержание элементов Ti и Na.

2.4.8 Результаты электронно-зондового исследования образцов гранулированного и отвального доменного шлака «АрселорМиттал»

Химический элементный состав образцов шлака, определенный с помощью электронно-зондового микроанализа, приведен в таблице 2.15.

Можно отметить некоторые различия между результатами минералогического (табл. 2.6) 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; K – 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.

Фракции гранулированного шлака также различаются между собой по элементному составу, что ранее отмечено и для минералогического состава (табл. 2.6). 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 незначительное отличие, а именно: в отвальном шлаке меньше массовая доля Ca, зато присутствуют железо и марганец.

Гранулированный шлак может на 40-95 % затвердевать в стекло [150]. Аморфное состояние является для него преобладающим. Внутренняя структура шлаковых стекол обычно является дефектной и не соответствует классической теории расположения элементов-образователей и элементов-модификаторов [151]. Согласно данной теории стекло рассматривается как сплошная анионная структура, состоящая из кислорода, кремния и других относительно электроотрицательных элементов, заряд которых уравнивается кальцием и другими электроположительными элементами. Подобная модель справедлива для кислотных стекол и редко соответствует шлаковым стеклам. Согласно химическому элементному составу

**Результаты электронно-зондового микроанализа образцов
гранулированного и отвального доменного шлака «АрселорМиттал»**

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

гранулированного шлака фракции >10 мм (таблица 2.15) рассчитаны некоторые важные отношения элементов:

Отношение элементов	Величина отношения для шлака цвета	
	белого	серого
O/Si	5,49	3,04
O/(Si+Al)	4,89	2,54
O/(Si+Al+P+Mg+Fe+Mn)	3,79	2,07.

Все отношения элементов во фракции шлака >10 мм белого цвета превышают 4,0, а во фракции серого цвета – <4,0. Эти отношения указывают, что на то, что ничего похожего на сплошную сетку не может образоваться по отдельным атомам кремния, алюминия и кислорода [151]. Вероятнее всего, образуются прямые или разветвленные цепочки различной длины.

Морфология поверхности шлака меняется в зависимости от способа его охлаждения (рис. 2.9). Поверхность отвального шлака (рис. 2.9 а, б) по сравнению с гранулированным (рис. 2.9 в-е) более разрыхленная с большим количеством осколочного материала. Для

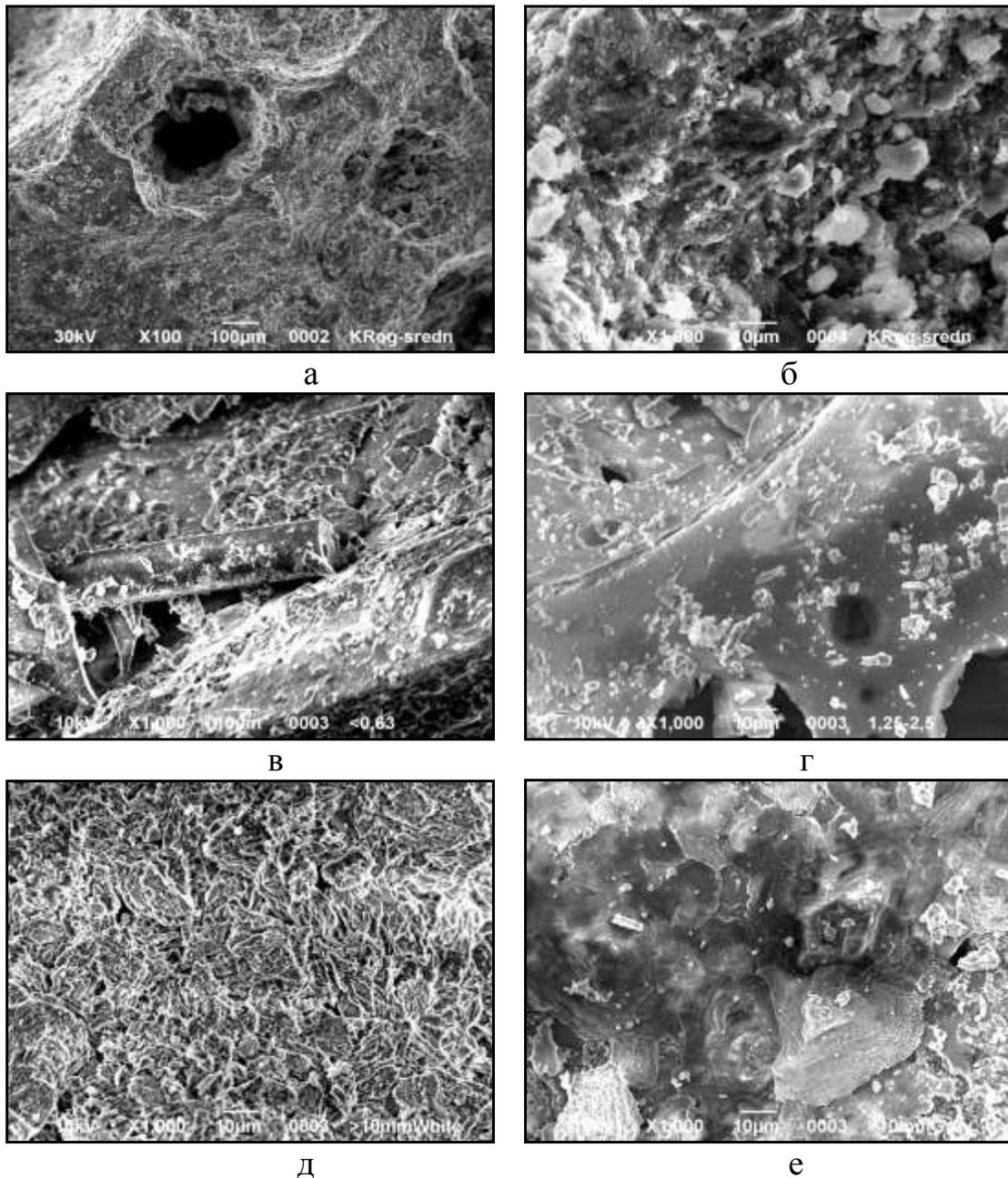


Рис. 2.9. Микрофотографии поверхности частиц доменного шлака «АрселорМиттал»: а, б – отвального, средняя проба при увеличениях а – $\times 100$; б – $\times 1000$; (в-е) – гранулированного различных фракций $\times 1000$: в – $<0,63\text{ мм}$; г – $(1,25-2,5)\text{ мм}$; д – $>10\text{ мм}$ белого цвета; е – $>10\text{ мм}$ серого цвета

гранулированного шлака можно отметить наличие аморфного состояния. Мелкие фракции гранулированного шлака имеют более гладкую поверхность. Образцы фракции $>10\text{ мм}$ состоят как бы из отдельных спеченных частиц, выходящих на поверхность. Причем размер и форма конгломератов для образцов белого и серого цвета отличается, что объясняется различным минералогическим составом.

Различная величина кристаллитов и их морфология определяют напряжения в шлаковом стекле и влияют на реакционную способность фракции. На микрофотографиях видны отдельные поры. Это так называемая структурообразующая пористость, для которой размер пор соизмерим с размерами минеральных индивидов.

2.5 Результаты гамма-спектрометрического анализа

Одним из факторов опасности, который необходимо предварительно изучить, является радиоактивность материала, так как шлаки концентрируют в себе естественные радионуклиды (ЕР). Радиационные характеристики шлаков очень важны, если их использовать в качестве компонентов строительных материалов или других технических материалов. Величина удельной радиоактивности зависит от радиоактивности исходного сырья и сорбционной способности шлаков по отношению к ЕР. Сорбционная способность минералов может определяться их химическим составом, различной кислотностью, морфологией поверхности и размером кристаллитов. В связи с различным минералогическим составом гранулометрических фракций шлаков их удельная радиоактивность может существенно варьировать. Поэтому необходим радиационный контроль отдельных фракций шлака и выбор для практического использования тех фракций, которые отличаются наименьшей удельной активностью.

2.5.1 Гамма-спектрометрический метод исследования

Гамма-спектрометрический анализ шлака выполнен с помощью сцинтилляционного гамма-спектрометра СЕГ-001 «АКП-С», диапазон измеряемых энергий, гамма-излучения которого составляет от 50 до 3000 кэВ. Исследуемые пробы помещались в измерительный сосуд Маринелли объёмом 1 л. Время измерения активности естественных радионуклидов в среднем составляло 2 часа. Предел допускаемой основной погрешности измерения активности для геометрии «Маринелли» ($P = 0,95$) не более 25 %. Для обработки результатов измерений использовалось программное обеспечение Akwin.

Гамма-спектрометрическим методом определены удельные активности естественных радионуклидов (C_i) и эффективные

удельные активности ($C_{\text{эф.}}$) гранулометрических фракций шлаков. $C_{\text{эф.}}$ рассчитывались по уравнению [134]

$$C_{\text{эф.}} = C_{\text{Ra}} + 1,31C_{\text{Th}} + 0,085C_{\text{K}}, \text{ Бк} \cdot \text{кг}^{-1}.$$

2.5.2 Радионуклидный состав доменных шлаков

Результаты гамма-спектрометрического исследования приведены в таблице 2.16. В состав исследованных шлаков входят ЕР: представители радиоактивных семейств ^{226}Ra и ^{232}Th (α , γ -излучатели) и ^{40}K (β , γ -излучатель), не относящийся к радиоактивным рядам. Основной вклад в величину $C_{\text{эф.}}$, практически во всех случаях вносит радионуклид ^{226}Ra , затем – ^{232}Th .

Величина $C_{\text{эф.}}$ средней пробы изучаемых доменных шлаков (за исключением отвального доменного шлака «АрселорМиттал») превышает среднее значение $C_{\text{эф.}}$ шлаков цветной металлургии (65 Бк/кг), конверторных шлаков (38 Бк/кг), фосфогипса (60 Бк/кг) и колчеданных огарков (26 Бк/кг) [136]. Однако величина $C_{\text{эф.}}$ исследуемых образцов доменных шлаков значительно ниже соответствующей величины для топливных (194 Бк/кг) и фосфорных шлаков (224 Бк/кг) [136]. В целом, эффективная удельная активность исследуемых доменных шлаков ниже соответствующей средней величины по Украине и СНГ.

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 [134]. Подобные материалы могут использоваться в строительстве без ограничения. При этом учитывается фактор опасности – γ -излучение строительного материала и не учитывается вероятность выделения изотопов радона из пор материала. Однако именно последнее обстоятельство может быть основной причиной внутреннего легочного облучения человека при его пребывании в каменном помещении. Опасность внутреннего облучения увеличивается при возрастании вклада изотопа ^{226}Ra в величину $C_{\text{эф.}}$.

Таблица 2.16

Результаты гамма-спектрометрического анализа фракций доменных шлаков

Гранулометрическая фракция, мм	$C_{эф.}$, Бк/кг	C_i , Бк/кг (% $C_{сум.}$)		
		^{40}K	^{226}Ra	^{232}Th
1	2	3	4	5
Отвальный доменный шлак «Запорожсталь»				
Средняя проба	76,1 ± 13	134 (69,4)	40,6 (21,0)	18,4 (9,6)
>20	74,3 ± 14	108 (64,6)	39,9 (23,9)	19,2 (11,5)
10-20	77,6 ± 14	126 (67,4)	42,6 (22,7)	18,5 (9,9)
5-10	78,8 ± 14	128 (67,4)	42,0 (22,2)	19,8 (10,4)
2,5-5	89,3 ± 11	155 (69,1)	48,5 (21,5)	21,1 (9,4)
1,25-2,5	81,9 ± 11	151 (70,6)	43,2 (20,2)	19,7 (9,2)
0,63-1,25	77,1 ± 11	140 (70,3)	39,8 (20,0)	19,4 (9,7)
<0,63	75,2 ± 11	119 (66,8)	39,3 (22,1)	19,7 (11,1)
Отвальный доменный шлак ММК				
Средняя проба	99,6 ± 13	142 (63,7)	58,4 (26,2)	22,3 (10)
>10	107 ± 15	151 (63,4)	63,9 (26,8)	23,4 (9,8)
5-10	112 ± 17	161 (64,1)	64,5 (25,6)	25,9 (10,3)
2,5-5	109 ± 16	158 (64,3)	62,1 (25,3)	25,6 (10,4)
1,25-2,5	105 ± 14	161 (65,7)	59,8 (24,4)	24,2 (9,9)
0,63-1,25	111 ± 15	138 (60,4)	65,4 (28,5)	25,5 (11,1)
<0,63	103 ± 14	165 (66,9)	56,9 (23,1)	24,7 (10,0)
Отвальный доменный шлак ДМК				
Средняя проба	100 ± 11	83,9 (49,8)	57,5 (34,1)	27,2 (16,1)
>10	101 ± 13	81,0 (48,4)	59,2 (35,4)	27,0 (16,1)
5-10	101 ± 12	75,7 (46,9)	58,8 (36,4)	26,9 (16,7)
2,5-5	102 ± 14	88,7 (50,9)	57,7 (33,1)	28,0 (16,0)
1,25-2,5	109 ± 14	78,8 (45,8)	64,4 (37,5)	28,6 (16,7)
0,63-1,25	103 ± 14	102,0 (54,2)	58,7 (31,3)	27,1 (14,5)
<0,63	92 ± 12	71,2 (47,6)	53,5 (35,8)	24,8 (16,6)
Отвальный доменный шлак АМК				
>10 мм	85,7 ± 14	71,1 (49,0)	55,5 (38,3)	18,5 (12,7)
5-10 мм	83,2 ± 14	58,7 (45,0)	51,2 (39,2)	20,6 (15,8)
2,5-5 мм	80,2 ± 14	83,5 (55,5)	47,2 (31,3)	19,8 (13,1)
1,25-2,5 мм	83,3 ± 14	66,5 (48,3)	50,2 (36,5)	20,9 (15,2)
0,63-1,25 мм	88,8 ± 15	61,6 (44,6)	53,7 (38,8)	22,8 (16,6)
<0,63 мм	83,3 ± 12	75,3 (51,7)	49,4 (33,9)	21,0 (14,4)
Отвальный доменный шлак «АрселорМиттал»				
Средняя проба	16,5 ± 4	-	12,8 (82,0)	2,8 (18,0)
Гранулированный доменный шлак «АрселорМиттал»				
Средняя проба	127 ± 15	116 (51,4)	85,1 (37,7)	24,5 (10,9)

1	2	3	4	5
>10 мм	117 ± 17	209 (69,5)	67,1 (22,4)	24,3 (8,1)
>10 мм, цвет серый	140 ± 19	354 (77,9)	71,3 (15,7)	29,2 (6,4)
>10 мм, цвет белый	91,4 ± 13	95,4 (55,3)	57,8 (33,5)	19,4 (11,3)
5-10 мм	119 ± 18	244 (72,9)	65,4 (19,6)	25,1 (7,5)
2,5-5 мм	131 ± 18	269 (72,8)	74,6 (20,2)	25,7 (7,0)
1,25-2,5 мм	153 ± 19	369 (76,5)	87,7 (18,2)	25,5 (5,3)
0,63-1,25 мм	157 ± 19	368 (75,9)	88,6 (18,3)	28,3 (5,8)
<0,63 мм	161 ± 19	391 (76,7)	90,6 (17,8)	28,3 (5,6)

2.5.3 Результаты гамма-спектрометрического анализа отвального доменного шлака «Запорожсталь»

Средняя активность ^{40}K в изучаемом доменном шлаке значительно ниже таковой для топливных шлаков (462 Бк/кг), однако для конверторных (122 Бк/кг), фосфорных шлаков (115 Бк/кг) и шлаков цветной металлургии (111 Бк/кг) значения удельной активности ^{40}K достаточно близки [136].

Для ^{226}Ra прослеживается следующая зависимость: величина $S_{\text{Ra-226}}$ в доменном шлаке ниже по сравнению с топливными (72 Бк/кг) и фосфорными шлаками (192 Бк/кг), но превышает его активность в шлаках цветной металлургии (23 Бк/кг) и конверторных шлаках (20 Бк/кг) [136].

Среднее значение $S_{\text{Th-232}}$ в доменном шлаке ниже, чем для топливных (63 Бк/кг) и шлаков цветной металлургии (25 Бк/кг), однако превышает среднюю величину $S_{\text{Th-232}}$ в конверторных шлаках (6 Бк/кг) и соизмерима с активностью ^{232}Th в фосфорных шлаках (17 Бк/кг) [136].

Фракции шлака имеют различную удельную активность. Исходя из результатов, приведенных в таблице 2.16, можно построить гистограмму, отражающую зависимость $S_{\text{эф}}$ от величины зерен фракции доменного шлака (рис. 2.10), которая наглядно показывает экстремальную зависимость радиоактивности, определяемой по величине $S_{\text{эф}}$ от величины частиц фракции. Превышение выражено для фракций 1,25-2,5 мм и особенно для фракции 2,5-5 мм. Наиболее радиационно-чистыми являются фракции с размерами частиц >10 мм и <0,63 мм. Наименьшая эффективная удельная активность у фракции >20 мм (74,3 Бк/кг), поэтому целесообразно проводить сравнение со значением $S_{\text{эф}}$ этой фракции. Повышение $S_{\text{эф}}$ для

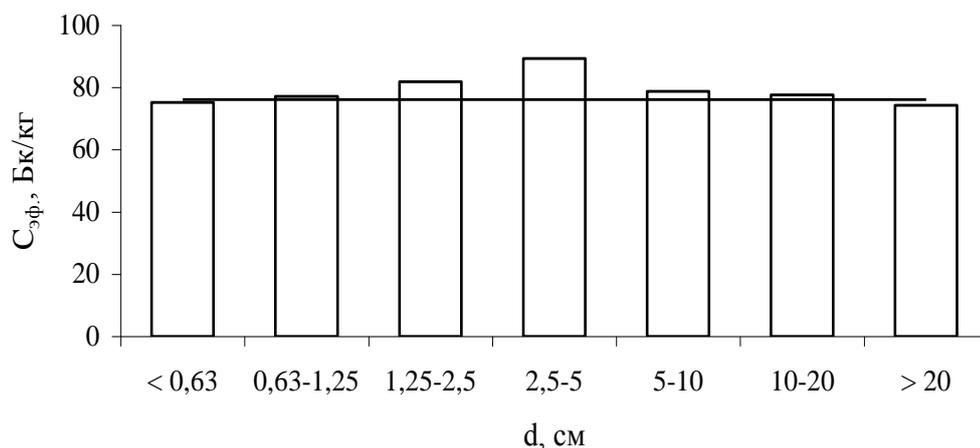


Рис. 2.10. Изменение $C_{эф}$ отвального доменного шлака «Запорожсталь» в зависимости от размера частиц. Прямой линией обозначена эффективная удельная активность средней пробы

фракции 2,5-5 мм по сравнению с представительской пробой составляет 17,5 %, а по сравнению с пробой фракции > 20 мм – 20,2 %.

Варьирование $C_{эф}$ коррелирует с изменением активностей отдельных ПРН. Радионуклидный состав фракций отличается друг от друга, особенно существенно по изотопу ^{40}K (рис. 2.11). Так превышение $C_{\text{K-40}}$ для фракции 2,5-5 мм по сравнению с представительской пробой составляет лишь 16 %, а по сравнению с фракцией >20 мм – уже 43,5 %. Варьирования C_i радионуклидов ^{226}Ra и ^{232}Th не столь существенны и составляют, соответственно, 19,5 % и 11,5 % по сравнению с фракцией >20 мм, что практически находится в пределах ошибки измерения C_i . Опасность повышения внутреннего облучения при использовании фракций шлака как компонентов строительных материалов невелика, так как незначительна активность изотопа ^{226}Ra . Однако опасность еще более снижается при использовании в производстве строительных материалов самой крупной и самой мелкой фракций.

2.5.4 Результаты гамма-спектрометрического анализа отвальных доменных шлаков ММК, ДМК и АМК

Радионуклидный состав и активности отдельных радионуклидов шлаков трех предприятий близки друг другу (таблица 2.16). Величина $C_{эф}$ отвального шлака АМК ниже, чем $C_{эф}$ Шлаков ММК и ДМК. Эффективная удельная активность различных гранулометрических фракций изменяется в пределах погрешности измерения.

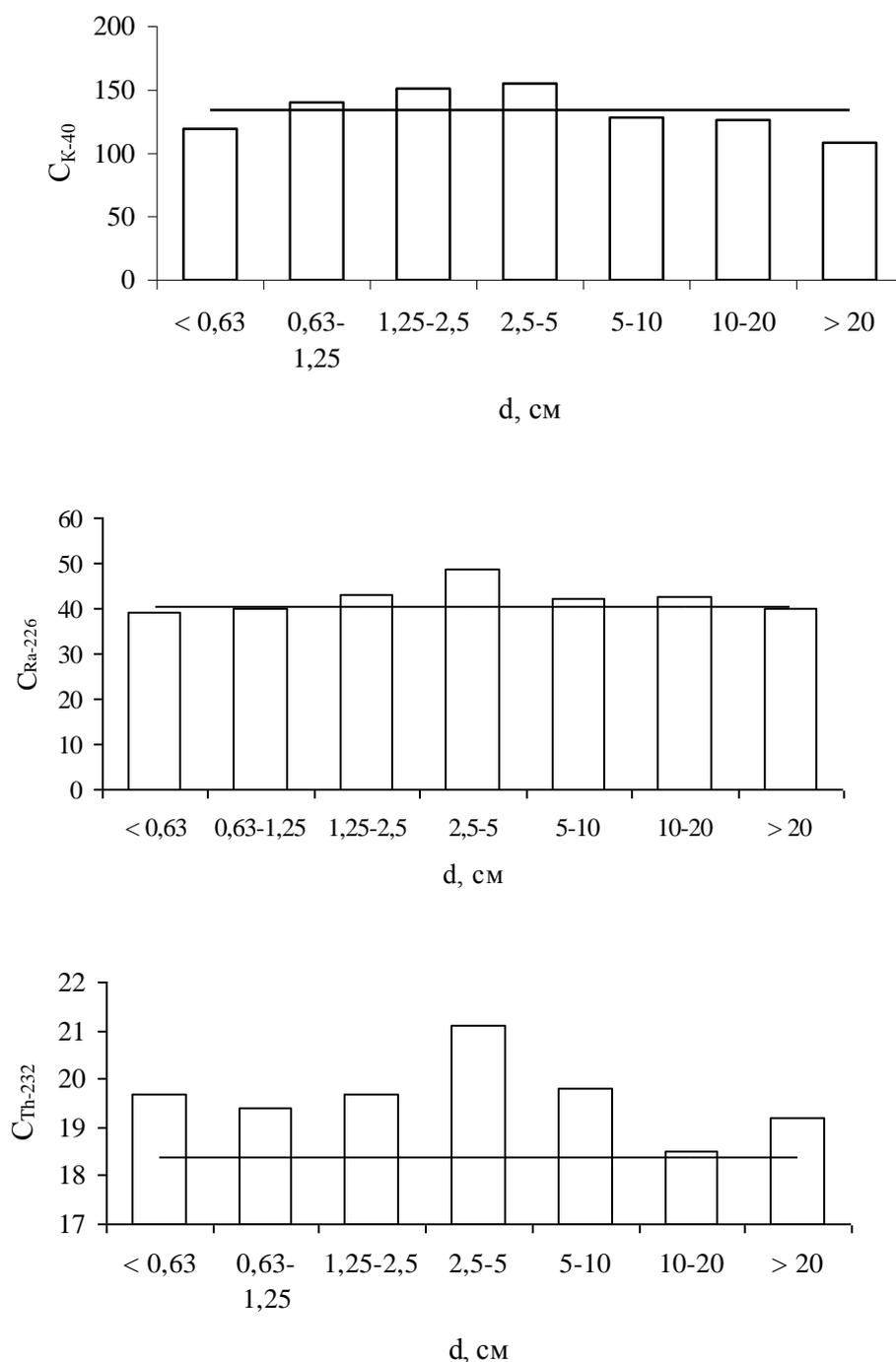


Рис. 2.11. Распределение радионуклидов по размерам частиц. Прямой линией обозначена активность радионуклида в средней пробе

Средняя активность ^{40}K в исследованных шлаках меньше таковой для топливных шлаков (462 Бк/кг). C_{K-40} в шлаке ММК достаточно близки к C_{K-40} конверторных (122 Бк/кг), фосфорных шлаков (115 Бк/кг) и шлаков цветной металлургии (111 Бк/кг) [136], для шлаков ДМК и АМК C_{K-40} ниже указанных значений.

Для ^{226}Ra наблюдается следующая зависимость: величина C_{Ra-226} в отвальных доменных шлаках ниже в сравнении с топливными (72

Бк/кг) и фосфорными шлаками (192 Бк/кг), но превышает его активность в шлаках цветной металлургии (23 Бк/кг) и конверторных шлаках (20 Бк/кг) [136].

Среднее значение C_{Th-232} в отвальных доменных шлаках ниже, чем для топливных (63 Бк/кг), однако превышает среднюю величину C_{Th-232} в конверторных шлаках (6 Бк/кг) и фосфорных шлаках (17 Бк/кг) и близко к активности ^{232}Th в шлаках цветной металлургии (25 Бк/кг) [136].

Величина $C_{эф.}$ различается по фракциям шлака. Для отвального шлака ММК наиболее радиационно-опасными являются фракции 0,63-1,25 мм и 5-10 мм, для ДМК – 1,25-2,5 мм и для АМК – 0,63-1,25 мм. Как и для отвального доменного шлака «Запорожсталь» наименьшая радиоактивность зарегистрирована для самых крупных и мелких фракций. Варьирование $C_{эф.}$ коррелирует с изменением активностей ^{226}Ra и ^{232}Th , но не ^{40}K .

Незначительное уменьшение активности ^{226}Ra зарегистрировано для фракций шлаков <0,63 мм, аналогично как для отвального доменного шлака «Запорожсталь». Для АМК понижение C_{Ra-226} также зарегистрировано для фракции 2,5-5,0 мм. Однако сравнение C_{Ra-226} в отвальных шлаках «Запорожсталь», ММК, ДМК и АМК показывает, что для трех последних шлаков активность радия средняя и по всем фракциям выше. Это повышает опасность выделения радона при использовании шлаков в качестве компонентов бетонов.

2.5.5 Результаты гамма-спектрометрического анализа гранулированного и отвального доменного шлака «АрселорМиттал»

Результаты гамма-спектрометрического исследования, приведенные в таблице 2.16, показывают, что отвальный и гранулированный шлак одного предприятия существенно отличаются по радионуклидному составу и уровню радиоактивности. Сравнение результатов по средним пробам показывает, что $C_{эф.}$ отвального шлака в 7,7 раза ниже, чем гранулированного, он не содержит ^{40}K , а активность ^{226}Ra и ^{232}Th соответственно в 6,6 и 8,8 раз ниже.

Средняя активность ^{40}K в гранулированном шлаке меньше таковой для топливных шлаков (462 Бк/кг) и выше, чем C_{K-40} конверторных (122 Бк/кг), фосфорных шлаков (115 Бк/кг) и шлаков цветной металлургии (111 Бк/кг) [136].

Для ^{226}Ra наблюдается следующая зависимость: величина $C_{\text{Ra-226}}$ 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 $C_{\text{Ra-226}}$ фосфорных шлаков (192 Бк/кг) [136]. Активность ^{226}Ra выше, чем во всех выше описанных отвальных доменных шлаках.

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}Th в шлаках цветной металлургии (25 Бк/кг) [136].

Эффективная удельная активность различных гранулометрических фракций гранулированного шлака варьирует и превышает пределы погрешности измерения, чем данный шлак отличается от рассмотренных выше шлаков. Наивысшие значения $C_{\text{эф}}$ зарегистрированы для мелких фракций <0,63 мм и 0,63-1,25 мм. $C_{\text{эф}}$ 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. $C_{\text{эф}}$ минералов серого цвета в 1,5 раза выше, чем минералов белого цвета.

Активность всех ЕР во фракциях гранулированного шлака коррелирует с изменением $C_{\text{эф}}$. Радионуклидный состав фракций отличается друг от друга, особенно существенно по изотопу ^{40}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 $C_{\text{K-40}}$ в 1,87 раз по сравнению с фракцией >10 мм (усредненное значение).

Активность ^{232}Th существенно не изменяется. $C_{\text{Ra-226}}$ увеличивается в 1,35 раз 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.

2.6 Класс опасности доменных шлаков

Для количественной оценки влияния ПО на ОПС использовали расчетную методику определения класса опасности ПО, исходя из

индекса токсичности [152]. Выбран вариант расчета для случая разработки или внедрения технологии утилизации, обезвреживания или обработки ПО, приводящей к существенному уменьшению отрицательного влияния отходов на ОПС, в первую очередь, на почву. Первоначально рассчитывали индексы токсичности K_i химических ингредиентов, входящих в состав ПО:

$$K_i = \frac{\lg(LD_{50})_i}{(S + 0,1F + C_B)}, \quad (2.2)$$

где $\lg(LD_{50})$ – логарифм средней смертельной дозы химического соединения при введении в желудок;

S – коэффициент, отражающий растворимость химического ингредиента в воде;

F – коэффициент летучести вещества;

C_B – количество данного соединения в общей массе отхода, в т/т;

i – порядковый номер конкретного ингредиента.

В случае отсутствия значений LD_{50} для ингредиентов ПО, но при наличии класса опасности компонента ПО в воздухе рабочей зоны [153] в формулу (2.2) подставляют условные величины LD_{50} , ориентировочно определенные по показателям класса опасности в воздухе рабочей зоны (таблица 2.17).

Таблица 2.17

Классы опасности химических соединений в воздухе рабочей зоны и соответствующие условные величины LD_{50} [154]

Класс опасности в воздухе рабочей зоны	Эквивалент LD_{50}	$\lg(LD_{50})$
I	15	1,176
II	150	2,176
III	5000	3,699
IV	>5000	3,778

После расчета K_i для ингредиентов отхода, выбирают не больше 3, но не меньше 2 ведущих, которые имеют наименьшие K_i . При этом $K_1 < K_2 < K_3$, кроме того, должно выполняться условие $2K_1 > K_3$. Суммарный индекс опасности K_{Σ} рассчитывают по формуле:

$$K_{\Sigma} = \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n K_i, \quad n \leq 3. \quad (2.3)$$

Если условие $2K_1 > K_3$ не выполняется, то расчет K_{Σ} ведут по значениям K_1 и K_2 . После расчета индекса опасности по таблице 2.18 определяют класс опасности ПО.

Таблица 2.18

Классификация опасности ПО

Величина K_{Σ}	Класс опасности	Степень токсичности
Меньше 1,3	I	Особо опасные
От 1,3 до 3,3	II	Высоко опасные
От 3,4 до 10	III	Умеренно опасные
От 10 и более	IV	Мало опасные

В Приложении Б приведен расчет индексов токсичности компонентов ПО и расчет класса опасности ПО для исследованных фракций доменных шлаков. Приняты следующие условия:

– алюмосиликаты Ca и Mg относятся к III классу опасности в воздухе рабочей зоны, поэтому $\lg(LD_{50})=3,699$; вышеуказанные соединения нерастворимые и нелетучие ($S=0$ и $F=0$). Таким образом, при расчете K_i учитывается только содержание минералов в шлаках C_B .

– кальцит и гипс относится к IV классу опасности в воздухе рабочей зоны, поэтому $\lg(LD_{50})=3,778$; коэффициент растворимости S для кальцита равен 0,000012, для гипса – 0,002.

Все исследованные доменные шлаки относятся к III классу опасности. В таблице 2.19 приведены суммарные индексы опасности исследованных шлаков. Выбраны гранулометрические фракции шлаков, предварительно показавшие высокую эффективность в качестве сырьевого компонента производства портландцемента. Практически для всех образцов расчет K_{Σ} проведен по силикатам Ca и Mg, для четырех шлаков одним из ингредиентов для расчета K_{Σ} являлся геленит – алюмосиликат Ca. Исключением является средняя проба отвалного доменного шлака «АрселорМиттал», для которого расчет K_{Σ} проведен по сребродольскиту $Ca_2Fe_2O_5$. Все перечисленные соединения относятся к аэрозолям фиброгенного действия, они не оказывают острого токсического действия, не обладают остронаправленным механизмом действия, для них не исключен контакт с органами дыхания и кожей и необязателен контроль воздуха рабочей зоны [155].

Суммарные индексы опасности доменных шлаков металлургических комбинатов Украины

Металлургический комбинат, фракция (мм)	Суммарный индекс опасности, K_{Σ}	Класс опасности доменных шлаков
«Запорожсталь», >20 мм	5,7	III (умеренно опасные)
ДМК, средняя проба	6,7	III (умеренно опасные)
«АрселорМиттал», отвальн., средняя проба	6,0	III (умеренно опасные)
«АрселорМиттал», гранулир., >10 мм	5,7	III (умеренно опасные)
ММК, 2,5-5,0 мм	7,6	III (умеренно опасные)
АМК, >10 мм	7,6	III (умеренно опасные)

Умеренно опасные ПО могут быть утилизированы в других отраслях производства, рекомендуется [156] утилизация фосфатных шлаков сталеплавильного производства в производстве минеральных удобрений, шлаков ферросплавного производства – в качестве добавок в металлургии и строительных материалах. Относительно исследованных шлаков можно сделать прогноз о безопасности их утилизации в производстве строительных материалов, так как все минералы, входящие в состав шлаков, родственны соединениям неорганических вяжущих. Расчет K_{Σ} проведен практически только по алюмосиликатам Са и Mg. В производстве портландцементного клинкера термическая обработка шлаков при замене ими части глинистого компонента сырьевой смеси приводит к практически полному разложению вышеперечисленных минералов и формированию из образовавшихся оксидов новых соединений. При получении ШПЦ и ШЩВ обжиг шлаков отсутствует, однако при взаимодействии минералов шлаков с жидким щелочным компонентом образуются гидравлически стойкие продукты твердения.

Таким образом, исследованные промышленные отходы могут использоваться в качестве вторичного сырья в строительной отрасли при переработке, т.е. при условии обеспечения мероприятий по снижению содержания токсичных компонентов в готовой продукции до соответствия IV классу опасности.

Согласно [157] степень вредного воздействия умеренно опасных доменных шлаков на ОПС средняя. Экологическая система в местах

хранения нарушается, период восстановления не менее 10 лет после снижения вредного воздействия от существующего источника. Ниже приведена санитарно-химическая оценка доменных шлаков с учетом содержания в них тяжелых металлов (ТМ).

2.7 Санитарно-химическая оценка доменных шлаков

2.7.1 Этапы гигиенической экспертизы строительных материалов с включением ПО

В последнее время выявление ресурсной ценности ПО и их утилизация в различных технологических процессах стали актуальны по причине нехватки кондиционного сырья для отдельных производств и необходимости решения экологических проблем промышленных регионов. Одним из направлений вторичного использования ПО является производство строительных материалов. Согласно номенклатуре строительных материалов [158] с указанием химических веществ, выделение которых следует контролировать при проведении эколого-гигиенической экспертизы стройматериалов с добавлением указанных отходов, определено, что в окружающую среду возможно химическое выделение следующих веществ: хрома, свинца, никеля, кадмия, железа, кобальта, магния, меди, алюминия, марганца, ртути, стронция, цинка, фтора, мышьяка, фосфора, сера и др. ПО, входящие в состав стройматериалов, не должны ухудшать эколого-гигиеническую характеристику последних. Доза ПО в материалах должна рассчитываться по наиболее токсичным ведущим компонентам отходов с учетом возможной суммации их действия, предполагаемого назначения стройматериалов и экологических условий их эксплуатации.

Согласно [158] производство и применение строительных материалов с добавлением ПО может быть разрешено после положительного санитарно-гигиенического заключения на базе изучения: токсикологической характеристики основных химических соединений, входящих в сырьевые материалы; миграции химических веществ в водную и воздушную среду; радиоактивности; токсического действия на организм животных; органолептических свойств материалов.

Первым этапом проведения гигиенической экспертизы строительных материалов, изготовленных с применением ПО,

являются санитарно-химические исследования. Их целью является обнаружение и количественное определение химических веществ, выделяющихся из строительных материалов, в объекты окружающей среды. В комплекс санитарно-химических исследований входит: 1) изучение химического состава компонентов, входящих в состав строительных материалов; 2) установление качественно-количественной характеристики веществ, способных мигрировать из строительных изделий в соприкасающиеся с ними среды (почва, вода, воздух); 3) оценка влияния различных физико-химических и эксплуатационно-климатических условий на эмиссию химических веществ из строительных материалов на уровень химического загрязнения воздушной среды зданий.

Проведен предварительный этап исследований строительных материалов, заключающийся в оценке потенциальной опасности ПО, утилизируемых в производстве минеральных вяжущих.

2.7.2 Сопоставление содержания тяжелых металлов в различных экстрактах из доменных шлаков

В составе шлаков обнаружены ТМ: Mn и Ti как сопутствующие элементы металлургических производств (таблицы 2.7; 2.11; 2.13-2.15). Для получения наиболее полной информации о форме связанности Mn и Ti в шлаках проведены исследования с использованием трех экстрагентов: дистиллированной воды (рН 7,0-7,2); ацетатно-аммонийного буферного раствора (рН 4,8); 0,8 М азотной кислоты. Вытяжки получали путем часового взбалтывания проб шлаков с экстрагентом в соотношении 1:10, последующего отстаивания и фильтрации через бумажный фильтр (исходная вытяжка). Содержание ТМ в вытяжках определяли методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии на приборе Z-8000 (Hitachi). Атомизацию проб проводили в пламени (при определении Mn) и в электротермическом атомизаторе (для Ti). Параллельно определяли валовое содержание ТМ в шлаках. Результаты исследований представлены в таблице 2.20. Содержание Ti ниже, чем Mn во всех видах вытяжек и шлаках, поэтому следует ожидать, что основной вклад в негативное воздействие ТМ шлаков на ОПС будет вносить Mn.

Сопоставление содержания элементов Mn и Ti в различных экстрактах позволяет характеризовать уровень опасности шлаков для

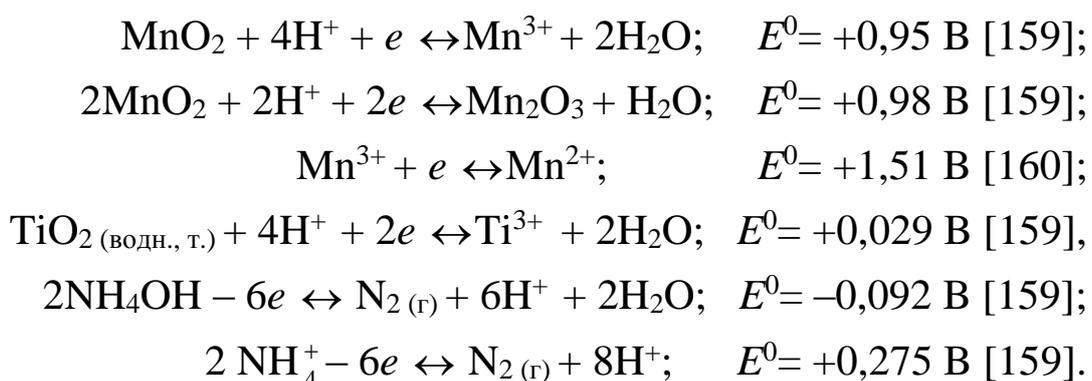
Содержание Mn и Ti в доменных шлаках и вытяжках из них

№	Вид вытяжки из шлака	Содержание ТМ в вытяжках (C_B) и шлаках ($C_{ш}$)/ металлургический комбинат, фракция, мм			
		Mn		Ti	
		C_B , мг/дм ³	$C_{ш}$, мг/кг	C_B , мг/дм ³	$C_{ш}$, мг/кг
1	«Запорожсталь», отвальный шлак, >20 мм				
1.1	0,8 М HNO ₃	4,5	45	0,13	1,3
1.2	Ацетатно-аммонийный буфер	97	970	2,2	22
1.3	Дистиллированная вода	<0,1	<1,0	<0,01	<0,1
2	ММК, отвальный шлак, 2,5-5,0 мм				
2.1	0,8 М HNO ₃	40	400	0,083	0,83
2.2	Ацетатно-аммонийный буфер	169	1690	2,3	23
2.3	Дистиллированная вода	<0,1	<1,0	0,013	0,13
3	ДМК, отвальный шлак, средняя проба				
3.1	0,8 М HNO ₃	2,1	21	0,073	0,73
3.2	Ацетатно-аммонийный буфер	141	1410	1,9	19
3.3	Дистиллированная вода	<0,1	<1,0	0,052	0,52
4	АМК, отвальный шлак, >5 мм				
4.1	0,8 М HNO ₃	1,1	11	0,081	0,81
4.2	Ацетатно-аммонийный буфер	45	450	2,0	20
4.3	Дистиллированная вода	<0,1	<1,0	<0,01	<0,1
5	«АрселорМиттал», отвальный шлак, средняя проба				
5.1	0,8 М HNO ₃	8,0	80	0,022	0,22
5.2	Ацетатно-аммонийный буфер	741	7410	5,2	52
5.3	Дистиллированная вода	<0,1	<1,0	<0,01	<0,1
6	«АрселорМиттал», гранулированный шлак, >10 мм				
6.1	0,8 М HNO ₃	205	2050	0,16	1,6
6.2	Ацетатно-аммонийный буфер	294	2940	4,2	42
6.3	Дистиллированная вода	<0,1	<1,0	0,074	0,74

ОПС. Водную вытяжку получали для оценки максимальной миграционной и биологической активности ТМ. Водные вытяжки извлекаемых шлаков характеризуются очень малым содержанием Mn и

Ti, следовательно, возможность неблагоприятного воздействия ТМ шлаков на ОПС невысокая.

Наличие химических элементов в кислотной вытяжке указывает на труднодоступную форму содержания Mn и Ti в ПО и обычно характеризует валовое содержание их потенциального запаса. Из труднодоступной формы ТМ могут переходить в подвижную форму только под действием ряда физико-химических факторов: изменения кислотно-щелочного равновесия объекта складирования ПО, физико-химических свойств ПО или строительных материалов на их основе, прохождения кислотных дождей и др. Для исследованных шлаков характерен незначительный переход Mn и Ti в кислотную вытяжку, что вызвано неполным растворением оксидов MnO_2 и TiO_2 , содержащихся в шлаках. Адекватный прогноз потенциальной опасности ПО для ОПС обычно позволяет сделать ацетатно-аммонийная буферная вытяжка, приближенная к реальной кислотности почвенного раствора и кислотных дождей (pH 4,8). Содержание ТМ в буферных вытяжках из ПО должно быть ниже, чем в кислотной вытяжке (0,8 М HNO_3), что не наблюдается для исследованных шлаков. Данное обстоятельство объясняется растворением оксидов Mn и Ti не за счет кислой среды буферного раствора (pH 4,8), а в результате протекания окислительно-восстановительных реакций в парах: Mn^{4+}/NH_4^+ и Ti^{4+}/NH_4^+ :



Также возможно окисление уксусной кислоты с образованием продуктов: CO_2 , $H_2C_2O_4$, CH_3OH и др. со стандартными потенциалами полуреакций $E^0 = +(0,1 \div 0,35)$ В. Реагирование шлака с компонентами ацетатно-аммонийного буфера подтверждается появлением коричневой окраски раствора и выделением пузырьков газа.

Таким образом, ацетатно-аммонийная вытяжка характеризует по существу общее содержание Mn и Ti в шлаках, включая их

труднорастворимые формы. В условиях окружающей среды данные соединения могут частично переходить в подвижные формы только в исключительных случаях длительного воздействия кислых растворов, либо при наличии восстановительных функций у компонентов почвы. Поэтому для санитарно-химической оценки доменных шлаков целесообразно использование содержания ТМ в кислотной вытяжке.

2.7.3 Неблагоприятное воздействие ТМ шлаков на ОПС

Неблагоприятное воздействие ТМ шлаков на ОПС охарактеризовано согласно [158] при сопоставлении уровня фактического содержания ТМ шлаков (C_B) в водном и буферном экстрактах с их ПДК для воды водоемов (ПДК_в) [161] и содержания токсикантов в шлаках ($C_{ш}$) с их ПДК в почве (ПДК_п) [162]. Так как исследованные шлаки реагируют с компонентами ацетатно-аммонийного буфера, то проводили сопоставление ПДК_в с C_B для 0,8 М HNO₃. Критерием загрязнения ПО является кратность превышения нормативов ПДК_в и ПДК_п.

Концентрация Mn и Ti в водных вытяжках из исследованных шлаков ниже их ПДК_в=0,1 мг/дм³ для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (табл. 1В Приложения В), что свидетельствует об отсутствии максимальной миграционной и биологической активности шлаков. Отношение $C_B/ПДК_B$ для кислотных вытяжек варьирует для Mn и Ti по отдельным шлакам. Концентрация Ti превышает ПДК_в только в двух вытяжках: из отвального шлака «Запорожсталь» и гранулированного шлака «АрселорМиттал». Для Mn отношение $C_B/ПДК_B > 1$ для вытяжек из всех шлаков: минимальное – для шлака АМК (№ 4.1, табл. 2.20), максимальное – для гранулированного шлака «АрселорМиттал» (№ 6.1, табл. 2.20). Таким образом, при кислотных дождях возможно вымывание из шлаков Mn и его поступление в воды.

Сопоставление $C_{ш}$ с ПДК_п возможно только для Mn, так как Ti не нормируется в почве. В таблице 2В Приложения В приведены ПДК_п для подвижных и труднодоступных форм Mn для черноземных почв. Для сравнения использовали величину $C_{ш}$ для кислотных вытяжек из шлаков (табл. 2.20). Соотношение $C_{ш} > ПДК_{п}$ подвижн. форм характерно для шлаков ММК (№ 2.1, табл. 2.20) и гранулированного шлака «АрселорМиттал» (№ 6.1). Для последнего образца шлака $C_{ш}$ также превышает значения ПДК_п=700 мг/кг для труднодоступных

форм и 1500 мг/кг – валовое содержание. Таким образом, согласно соотношению $C_{ш Mn}$ и $ПДК_{п Mn}$ отвальные доменные шлаки в целом оказывают меньшее негативное влияние на загрязнение почвы, чем гранулированный доменный шлак «АрселорМиттал».

В реальных условиях из шлаков вымываются ТМ, пополняющие почвенный раствор. Для почв, находящихся в непосредственной близости от шлаковых отвалов, можно предположить, что концентрация Mn в почвенном растворе близка C_v кислотной вытяжки (табл. 2.20). Тогда согласно [163] можно оценить степень загрязнения почвы одним веществом (Mn). Оценка проводится в соответствии с таблицей 3В Приложения В с учетом класса опасности компонента загрязнения (3 класс опасности для Mn), его ПДК и максимального значения допустимого уровня содержания элемента (K_{max}) по одному из четырех показателей вредности (табл. 2В). Для всех шлаков, за исключением гранулированного шлака «АрселорМиттал», $C_v < ПДК_{п подвижн. форм}$, что позволяет классифицировать слабую степень загрязнения почв. Для гранулированного шлака «АрселорМиттал» характерна средняя степень загрязнения почв: $ПДК_{п подвижн. форм} < C_v < K_{max} = 1500$ мг/кг.

Если учесть крайне неблагоприятные факторы внешней среды (частые кислотные дожди, наличие восстановительных факторов), то необходимо проводить аналогичное сопоставление для C_v вытяжки ацетатно-аммонийным буфером (табл. 2.20). В данном случае шлаковые отвалы металлургических комбинатов: ММ», ДМК и «АрселорМиттал» определяют среднюю степень загрязнения почв; «Запорожсталь» и АМК – слабую степень.

2.7.4 Предлагаемые мероприятия по снижению уровня воздействия шлаков на почвы сельскохозяйственного использования

В случае слабой и средней степени загрязнения почв (в последнем случае, если содержание химического вещества превышает его ПДК при лимитирующем общесанитарном показателе, но ниже допустимого уровня по транслокационному показателю) предусмотрено [163] использование почв под любые культуры: в случае слабого загрязнения – без ограничений; при среднем загрязнении – при условии контроля качества сельскохозяйственной продукции. Предлагаемыми мероприятиями по

снижению уровня воздействия шлаковых отвалов являются известкование, внесение органических удобрений, то есть уменьшение доступности токсикантов для растений.

2.8 Выводы

– Обоснован выбор физико-химических методов исследования, позволяющих достоверно определить химический элементный, оксидный, минералогический и радионуклидный состав доменных шлаков и прогнозировать их свойства как технических материалов. Показано, что изучение свойств и модификации шлаков в различных условиях требует комплексного подхода, включающего рентгенофазовый, гамма-спектрометрический и электронно-микроскопический анализ, электронно-зондовый микроанализ и петрографическое исследование.

– Рентгенофазовым анализом выявлены минералы шлаков, находящиеся в кристаллическом состоянии, определены структуры кристаллов минералов, 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.

– Химический элементный состав доменных шлаков конкретных промышленных объектов, определенный с помощью электронно-зондового микроанализа, позволил охарактеризовать техногенные материалы и их отдельные гранулометрические фракции с позиций токсичности. Расхождение между результатами рентгенофазового и микрорентгеновского анализа по отдельным химическим элементам свидетельствует о возможном сорбционном механизме удерживания соединений элементов минералами шлаков, либо об их присутствии в аморфной фазе шлаков. Это характерно для элементов Ti, Mn, S, Cl, K и Na. Морфологические особенности поверхности частиц отдельных гранулометрических фракций ПО, охарактеризованные методом растровой электронной микроскопии, позволили оценить сорбционную активность поверхности частиц и факторы на нее влияющие: степень разрыхления поверхности агломерата, форму частиц и их количество.

– Пополнена база данных по естественным радиационным полям. Установлено присутствие в техногенных материалах ЕРН: ^{226}Ra , ^{232}Th и ^{40}K . Основной вклад в величину $S_{\text{эф}}$ вносят радионуклиды ^{226}Ra и ^{232}Th . Доказано соответствие исследованных отходов I классу радиационной опасности, определяющее отсутствие ограничений при использовании отходов в качестве технических материалов. Подчеркнута важность учета фактора опасности – выделения изотопов радона из пор материала.

– Полученные результаты пополняют базу данных по токсичности ПО. Определено, что в состав доменных шлаков ряда металлургических предприятий Украины входят тяжелые металлы Ti и Mn. Доказано отсутствие максимальной миграционной и биологической активности компонентов шлаков. Показано, что при кислотных дождях возможно вымывание из шлаков Mn и его поступление в воды. Рекомендуется удаление шлаковых отвалов от водоисточников. Шлаковые отвалы могут приводить к слабой и средней степени загрязнения почв марганцем. Отвальные доменные шлаки в целом оказывают меньшее негативное влияние на загрязнение почвы, чем гранулированный доменный шлак «АрселорМиттал». Почвы сельскохозяйственного использования вблизи шлаковых отвалов металлургических комбинатов могут использоваться под любые культуры при условии контроля качества сельскохозяйственной продукции.

– Определено, что исследованные доменные шлаки относятся к III классу опасности (умеренно опасные), намечены направления утилизации шлаков в производстве комплексных строительных материалов, определено вероятное воздействие стройматериалов с добавлением ПО при варьировании условий использования, обеспечивающие их безопасность для ОПС и человека. Определены основные критерии использования техногенных материалов в качестве сырья цементного производства: отсутствие токсичных элементов, присутствие оксидов элементов родственных неорганическим вяжущим веществам, наличие аморфных веществ и минералов с высокой гидравлической и сорбционной активностью, соответствие требованиям норм радиационной безопасности.

3 ЭКОЛОГО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА И ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Доменные шлаки по химическому составу родственны портландцементу, поэтому рациональное использование этих дешевых продуктов в производстве вяжущих веществ давно привлекает ученых. Степень утилизации металлургических шлаков в строительстве до сих пор остается низкой. В производстве строительных материалов утилизируются только охлаждаемые гранулированные (активные стекловидные) шлаки. Кроме того, выпуск гранулированных доменных шлаков невелик, что снижает долю производства многокомпонентных цементов.

Применение отвальных шлаков в производстве вяжущих материалов очень ограничено. Подобные шлаки представляют собой попутную, комплексно производимую продукцию металлургического комбината, которая требует тщательного изучения для разрешения вопроса наиболее эффективной и экономически выгодной утилизации в строительстве.

Доменные шлаки могут использоваться в производстве вяжущих материалов по двум основным направлениям: в качестве сырьевого компонента производства портландцементного клинкера; в производстве ШПЦ путем совместного помола цементного клинкера и шлака. В первом случае минералы шлаков при высоких температурах спекания во вращающейся печи могут частично разлагаться с образованием оксидов. В таком случае 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 оксидному составу сырьевых компонентов, в случае производства портландцементного клинкера – глинистой составляющей сырьевой смеси. Использование доменных шлаков в качестве компонента шихты при производстве цементов регламентируется ГОСТ 3476-74 «Шлаки доменные и электротермофосфорные гранулированные для производства цементов». Массовые доли оксидов элементов в исследуемых шлаках рассчитаны, исходя из химического элементного состава шлаков (таблицы 2.5; 2.9-2.12) и по данным их минералогического состава

(таблицы 2.1-2.4). По данным рентгенофазового анализа определено содержание оксидов в кристаллической части шлака. Результаты микрорентгеновского (элементного) анализа позволили рассчитать массовые доли оксидов элементов во всем шлаке, включая аморфное состояние веществ.

Второй вариант использования доменных шлаков в производстве ШПЦ путем совместного помола цементного клинкера и шлака предусматривает наличие в его составе минералов, обладающих гидравлическими свойствами. Гидравлическая активность подразумевает способность взаимодействовать в тонкоизмельченном виде с водой и затвердевать, превращаясь в прочный камень. 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 количества стекловидной и кристаллической фаз и их минералогический состав остаются неизменными. Тонкое измельчение доменного шлака может существенно повысить его гидравлическую активность и привести к формированию скрытой (потенциальной) активности.

Гидравлические свойства шлака, оказывающие существенное влияние на качество ШПЦ, можно оценить исходя из минерального и фазового состава и с помощью системы модулей. Согласно ГОСТу 24640-91 «Добавки для цементов» доменные шлаки можно рассматривать как компоненты вещественного состава – активные минеральные добавки, обладающие гидравлическими свойствами. Критерием оценки свойств подобных добавок является снижение доли клинкера в большей степени, чем уменьшение активности цемента. Использование доменных шлаков как добавок для бетонов регулируется ГОСТом 10180-78 «Добавки для бетонов». Добавка считается эффективной, если снижает расход цемента не менее чем на 5 %.

Расчетные формулы модулей и их величины, определяющие утилизацию шлаков в строительной индустрии, представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1

**Значения модулей, коэффициентов качества и насыщения,
определяющие утилизацию шлаков в производстве цемента**

Модуль	Величина модуля при использовании шлака	
	как сырьевой компонент производства портландцемента	как компонент шлакопортланд- цемента
1	2	3
Модуль основности $M_o = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$	$\geq 1,0$ [164]	
Силикатный модуль $M_c = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$	1,8-3,3 [165] 2,62-7,11 [166] для глин 1,8-3,75 [166]	1,7-3,5 [166]
Модуль активности $M_a = \frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	-	Основные шлаки как активные минерал. добавки 1 сорт $\geq 0,25$ 2 сорт $\geq 0,20$ 3 сорт $\geq 0,12$ [166]
Гидравлический модуль $M_{гидр} = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$	1,7-2,4 [165]	
Глиноземный модуль $M_{гл.} = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$	1,5-2,5 [165] 6,99-28,67 [166] для глин 1,6-4,1 [166]	
Глинитно-железистый модуль $M_{г.ж.} = \frac{Al_2O_3 + Fe_2O_3}{SiO_2}$ [81]	-	как глинитно- железистая минеральная добавка $>0,49$
Коэффициент качества $KК = \frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2 + MnO}$	$\geq 1,65$ – 1 сорт $\geq 1,45$ – 2 сорт $\geq 1,20$ – 3 сорт [83]	

1	2	3
Коэффициенты насыщения $KH = \frac{CaO - (1,65Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3)}{2,8SiO_2}$	-	0,85-0,95 [166]
КН по Ли-Паркеру $KH = \frac{100CaO}{2,8SiO_2 + 1,18Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3}$	85-100 [165]	-
КН по Кинду-Джангу $KH = \frac{CaO - (1,65Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3 + 0,7SiO_2)}{2,8SiO_2}$	0,92-0,95 [165]	-

3.1 Оксидный состав и характеристика доменных шлаков по системе модулей и по наличию гидравлических свойств

Оценка возможности использования доменных шлаков в качестве сырьевых компонентов производства портландцемента или компонента шлакопортландцемента осуществлялась по двум направлениям. Проведено сравнение оксидного состава доменных шлаков с соответствующими литературными данными по оксидному составу доменных шлаков, глин и цементного клинкера, представленными в таблицах 3.2-3.4. Согласно оксидным составам, рассчитывались модули фракций шлаков, коэффициент качества КК и коэффициенты насыщения КН. Полученные значения модулей, КК и КН сравнивались с их оптимальными интервалами, приведенными в таблице 3.1. Исходя из оксидного состава и модульной характеристики, можно сделать вывод о целесообразности использования шлаков в качестве техногенного сырья в производстве вяжущих материалов.

Таблица 3.2

Химический оксидный состав главных разновидностей доменных шлаков

Оксид Регион, производство	Массовая доля оксидов элементов, %											
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	SO ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅
Средний состав по цементным заводам бывшего СССР [166]	38,03-40,79	40,54-48,74	4,9-14,05	0,49-0,81	-	0,28-3,55	2,09-5,73	-	-	0,51-3,0	-	-
Доменные заводы юга РФ [164]	33-38	45-50	5-9	0,5-1,5	1-3	2-4	2-4	-	-	2-3	-	-
Доменные заводы центра РФ [164]	37-40	44-48	7-9	0,1-0,3	0,3-0,5	2-4	1-3			0,5-1,5	-	-
Доменные заводы Урала и Сибири [164]	35-37	30-38	12-16	0,1-0,3	0,1-0,4	0,5-1,5	4-7	-	-	0,5-2,0	-	-
Днепроровский МК им. Г. И. Петровского, Украина [167]	36	37,02	45,1	-	4,03	0,77	3,3	-	-	1,55	-	-
ОАО Днепроровский МК им. Ф. Э. Дзержинского, Украина [167]	40,7	42,4	7,4	-	0,99	0,58	3,17	-	-	4,32	-	-
ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог», Украина [167]	40	47,8	7,6	-	0,3	1,46	2,2	-	-	1,1	-	-
Доменные шлаки Западной Европы [151]	27-42	30-50	5-33	-	-	-	0-21					
Доменные шлаки Франции и Люксембурга [151]	32-37	38-44	10-16	0,3-9,3	-	0-0,2	3,6-8,7	0,4-1,0	0,25-0,5	0,3-1,3	0,5-0,65	0-0,34

Таблица 3.3

Химический оксидный состав глин

Массовая доля оксидов элементов, %					
SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO
43,1-65,8	1,2-16,0	11,2-20,3	4,0-9,2	0,1-2,8	0,7-4,5

Таблица 3.4

Химический оксидный состав цементного клинкера

Оксид Регион, производство	Массовая доля оксидов элементов, %					
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO
Средний состав по ЦК РФ [164]	21-24	64-68	4-7	2-4	-	-
Краматорский ЦК, Украина [166]	20,78	66,22	5,91	5,4	-	-
Енакиевский ЦК, Украина [166]	23,16	66,51	4,43	3,13	0,34	1,62
Днепропетровский ЦК, Украина [166]	24,25	66,2	2,93	1,75	0,87	2,39
Днепродзержинский ЦК, Украина [166]	24,26	66,55	3,25	1,14	0,38	3,87
Криворожский ЦК, Украина [166]	23,31	66,59	4,09	2,52	0,31	4,43
Средний состав ЦК Западной Европы [151]	22	67	5	5	-	-

3.1.1 Оценка возможности использования фракций отвального доменного шлака «Запорожсталь»

Оксидные составы фракций шлака, рассчитанные согласно элементному составу (табл. 2.7) и минералогическому составу (табл. 2.1), и модульная классификация приведены в таблице 3.5. Согласно данным таблицы 3.5 можно сделать вывод, что некоторые элементы находятся только в соединениях стеклообразного состояния. Они не входят в состав кристаллических минеральных соединений. Это относится к железу, сере, калию, натрию, титану, меди и, частично, к магнию. Все другие элементы образуют соединения, находящиеся как

Таблица 3.5

Массовая доля оксидов элементов во фракциях отвального доменного шлака «Запорожсталь» и их классификация по системе модулей

Оксид элемента	Массовая доля оксидов (%) во фракциях шлака (мм) по результатам анализа					
	рентгеновского			микрорентгеновского (элементного)		
	<0,63	2,5-5,0	>20	<0,63	2,5-5,0	>20
SiO ₂	39,8	39,5	34,8	22,17	22,98	18,49
CaO	47,0	43,3	49,4	43,39	36,15	40,18
Al ₂ O ₃	11,9	12,6	15,3	3,11	3,53	2,08
Fe ₂ O ₃	–	–	–	1,31	0,94	0,26
SO ₃	–	–	–	5,3	5,1	6,6
MgO	1,0	0,7	0,5	1,4	1,62	1,2
K ₂ O	–	–	–	0,64	0,69	0,4
Na ₂ O	–	–	–	0,45	0,51	–
CuO	–	–	–	0,63	–	–
TiO ₂	–	–	–	0,28	0,30	0,17
Модуль	Значение модулей для фракций шлака					
Mo	0,93	0,84	1,0	1,68	1,38	1,99
Mc	3,95	3,44	3,23	5,02	5,14	7,9
Ma	0,3	0,32	0,44	0,14	0,15	0,11
Мгидр.	0,91	0,83	0,99	1,63	1,32	1,93
Мг.ж.	–	–	–	0,2	0,2	0,13
Мгл.	–	–	–	2,37	3,76	8,0
КК	1,5	1,43	1,87	2,16	1,8	2,35
КН	0,26	0,20	0,25	0,61	0,47	0,71
КН по Ли-Паркеру	37,46	34,51	42,77	65,15	52,3	73,9

в кристаллическом, так и в аморфном состоянии. Для всех фракций шлака массовая доля оксидов элементов в кристаллическом состоянии выше, чем в аморфном за исключением MgO.

Содержание оксида алюминия увеличивается во фракции >20 мм в кристаллическом состоянии, и одновременно уменьшается его суммарный массовый вклад, что свидетельствует о резком снижении содержания Al₂O₃ в аморфной компоненте шлака.

Проведено сравнение суммарного оксидного состава шлака «Запорожсталь» с данными таблицы 3.2 для доменных шлаков других предприятий. Массовая доля большинства оксидов элементов совпадает с таковой для шлаков доменных производств разных регионов. Исключением являются SiO₂, Al₂O₃ и MgO, массовые доли которых выше, чем для других доменных шлаков. Для оксида SO₃ – противоположная тенденция.

Для кристаллической составляющей шлака содержание SiO₂ и Al₂O₃ находится в интервале соответствующих значений для различных доменных шлаков, немного занижено содержание MgO, отсутствуют оксиды SO₃ и Fe₂O₃.

Оценка возможности использования фракций отвального доменного шлака «Запорожсталь» в качестве сырьевого компонента производства цементного клинкера. Суммарный оксидный состав шлака по основным элементам не соответствует среднему оксидному составу глин (таблица 3.3), используемых в производстве портландцемента. Однако если опираться на ориентировочные требования к химическому составу глинистых пород для производства портландцемента [166], то можно прийти к выводу об удовлетворительном соответствии оксидного состава шлака требованиям, предъявляемым к сырьевым глинистым компонентам. Согласно им содержание CaO не ограничивается, массовый вклад MgO должен быть не более 5 %, K₂O и Na₂O – не более 3-4 %, массовая доля SiO₂, Al₂O₃ и Fe₂O₃ должна обеспечивать получение необходимых значений Мс, Мгл. и КН в сырьевой смеси и в клинкере. Только по одному оксиду – SO₃ наблюдается превышение рекомендуемого массового вклада 1 %.

Если рассматривать кристаллическую часть шлака, то силикатный модуль практически всех фракций укладывается в узкий интервал рекомендуемых значений Мс. Для общего оксидного состава гранулометрических фракций шлака Мс укладывается в широкий интервал значений. Величина глиноземного модуля Мгл.,

рассчитанная по данным элементного анализа, увеличивается с ростом крупности фракций и укладывается в широкий интервал значений МгЛ. для сырьевых компонентов. Мгидр. соответствует оптимальному интервалу для крупной фракции шлака. Коэффициенты насыщения не достигают наименьшей границы оптимальных значений. Можно отметить достаточно высокое значение коэффициентов насыщения для фракции >20 мм, соответственно, 71 % и 73,9 %.

Доменный шлак «Запорожсталь» является основным: $Mo > 1$. Согласно литературным данным [167] основные доменные шлаки содержат 44-48 % CaO, 35-38 % – SiO₂ и 5-10 % – Al₂O₃. В рассматриваемом случае занижено содержание SiO₂ и Al₂O₃. Кристаллическая часть является более кислой. Наиболее кислой является фракция 2,5-5,0 мм, самой основной – фракция >20 мм. Чем больше основность шлаков, тем больше их кристаллизационная способность. Однако в рассматриваемом случае вязкость расплава шлака не должна была быть высокой, так как расчетное содержание стеклофазы составило ≈50 %.

В зависимости от значения коэффициента качества КК (табл. 3.5) доменные шлаки можно классифицировать на три сорта [ГОСТ 83]. Расчет КК проводился по формуле, рекомендуемой при содержании MgO менее 10 % (табл. 3.1). Согласно величине КК все три фракции относятся к первому сорту шлаков, для которых $KK > 1,65$. КК повышается для крупной фракции. Однако в ГОСТе 3476-74 классификация шлаков по сортам предусматривает и определенные особенности химического состава, а именно содержание оксидов должно быть следующим: Al₂O₃ ≥ 8,0; MgO ≤ 15,0; TiO₂ ≤ 2,0. В рассматриваемом шлаке нарушена рекомендация по глинозему.

В работе [167] отмечено, что к активным отвальным доменным шлакам относятся шлаки, содержащие более 42 % CaO, 4,5 % SO₃ и менее 1 % MnO. За исключением оксида SO₃ (превышение), для остальных компонентов массовый вклад практически соответствует оптимальному.

Согласно классификации доменных шлаков по минеральному составу [164] исследуемый шлак относится ко второй наиболее распространенной группе «Шлаки, не содержащие алюминатов», а именно геленитово-окерманитовым. При замене части обжигаемого глинистого компонента шлаком его гидравлические свойства практически теряют свое значение. Наиболее активными

оказываются «свежие» отвальные шлаки с содержанием CaO 32-52 % (в исследуемом шлаке 36-43 %) и повышенным содержанием Al₂O₃. При обжиге оставшаяся стекловидная фаза будет переходить в кристаллическую с выделением минералов β-C₂S, C₃S₂, C₂AS, CS.

Глинозем при обжиге сырьевой смеси выделится в чистом виде, в том числе и из гидравлически неактивных минералов, например, геленита. Окерманит разлагается на C₂S и MgO·SiO₂ (или C₂S, CaO и MgO) [168]. Влияние выделившегося MgO зависит от концентрации оксида. До содержания MgO 11 % он оказывает влияние аналогичное CaO [151]. В интервале массовой доля MgO до 3%, что наблюдается в рассматриваемом случае, оксид понижает вязкость расплава, это приводит к ускорению образования алита C₃S [168].

Щелочи K₂O и Na₂O могут проявлять как отрицательный, так и положительный эффект в зависимости от их массового вклада. В глинистом сырьевом компоненте желательно [166] не превышать 3-4 % их массовой доли. При столь малом содержании щелочей, как в рассматриваемом шлаке (≈1 %), их отрицательное действие не будет проявляться. Щелочи могут вызывать благоприятные эффекты: ускорять превращение кварца в реакционноспособные кристобалит и тридимит и повышать растворимость кремнезема. В этих условиях синтез различных кальциевых соединений в шламе протекает более энергично [168].

При низком содержании оксида титана TiO₂ в сырьевых смесях уменьшается вязкость расплава, ускоряются реакции клинкерообразования. Если массовая доля TiO₂ не превышает 0,5 %, то условия кристаллизации минералов клинкера не изменяются [168]. Подобного поведения TiO₂ можно ожидать и в рассматриваемом случае.

Отрицательное действие при обжиге шлакосодержавшей сырьевой смеси может оказывать оксид SO₃. В сырьевой смеси рекомендуется [166] использовать шлаки с массовым вкладом серного ангидрида не более 3,5 %. Растворимость серы в расплаве ограниченная (около 2-3 % [168]), при наблюдающемся превышении содержания SO₃ возможно ожидать образования серосодержащих соединений, наиболее стабильным из которых является сульфоалюминат кальция 3CaO·Al₂O₃·CaSO₄.

Использование доменного шлака вместо глинистого компонента сырьевой цементной смеси может сопровождаться некоторыми особенностями минералообразования при спекании клинкера.

Выделяющиеся при кристаллизации шлакового стекла сложные двух- и трехкомпонентные минералы реагируют с известью медленнее, чем свободные оксиды. Данная особенность значительно сглаживается при температуре 1200-1300 °С, а при 1450 °С – практически исчезает [168]. Исследуемый шлак является смешанным монокальциево-белитовым. Скорость минералообразования с участием монокальциевого компонента до 1300 °С больше, чем белитового, который участвует в образовании C_3S при температурах выше 1250 °С [168].

Термическая обработка шлака, вызывающая дополнительную кристаллизацию и уменьшение доли аморфного состояния, понижает реакционную способность шлаков по отношению к CaO , но в небольшой степени [168]. Повышение тонкости предварительного помола шлака способствует ускорению протекания реакций минералообразования. Так как шлаки почти не имеют потерь при прокаливании, то при их применении уменьшается расход сырьевой смеси.

Таким образом, по совокупности показателей оксидного состава, модулей ($M_{гидр.}$, M_o , M_c , $M_{гл.}$), KK и коэффициентов насыщения отвального доменного шлака «Запорожсталь» можно рекомендовать его использование в сырьевой смеси производства портландцементного клинкера при частичной замене глинистого компонента. Более предпочтительно использование фракции >20 мм.

Оценка гидравлических свойств фракций отвального доменного шлака «Запорожсталь» и возможности их использования в производстве ШПЦ. Сравнение оксидного состава фракций отвального шлака «Запорожсталь» с оксидным составом цементного клинкера (таблица 3.4) показывает, что качественно шлак полностью соответствует портландцементному клинкеру. В количественных соотношениях, за исключением SiO_2 и Al_2O_3 , есть небольшие отклонения. Занижено содержание оксидов CaO , Fe_2O_3 и завышен массовый вклад SO_3 .

Отвальный доменный шлак обладает определенной гидравлической активностью, что подтверждается соотношением массовых вкладов главных оксидов фракций и расчетом модулей (табл. 3.5). Содержание кремнезема меньше суммарного содержания оксида кальция и глинозема. В подобном случае SiO_2 не тормозит процессы кристаллизации и гидратации соединений шлака. Оксид

кальция полностью связан в минералы разной активности. Свободный СаО отсутствует.

Химический состав доменных шлаков как гидравлического компонента быстротвердеющих шлаковых цементов марок 400-500 чаще всего выражается основным модулем 0,95-1,2 и силикатным модулем 1,1-2,0 [81]. Однако в зависимости от свойств применяемых руд и топлива, значения модулей у доменных шлаков могут колебаться в достаточно широком интервале. Так, M_o может равняться значениям 0,65-1,3 и силикатный модуль $M_c=1,2-7,0$ [81] и 1,7-3,5 [166]. Изученные фракции шлака укладываются в указанные пределы.

Модуль активности, согласно устаревшей классификации по [166], соответствует 3 сорту основных шлаков как активных минеральных добавок с величиной $M_a \geq 0,12$. Причем для кристаллической части шлака M_a существенно выше по всем фракциям и соответствует 1 сорту шлаков.

Величина $M_{гидр.}$ укладывается в оптимальный интервал только для крупной фракции доменного шлака. Для кристаллической части шлака $M_{гидр.}$ еще меньше.

Глиноземный модуль всех фракций шлака высокий, причем возрастает с увеличением крупности фракции. Так как железо содержится только в аморфном состоянии компонентов шлака, то расчет $M_{гл.}$ невозможен для кристаллического состояния шлака.

Коэффициент насыщения КН рассчитан по сокращенной формуле для расчета насыщения кремнезема известью [166], в которую не входят поправки на количество СаО, связанное с серным ангидридом SO_3 , и на содержание свободной извести и кремнекислоты, что может быть установлено лишь в процессе производства. Величина КН=0,71 для фракции >20 мм самая высокая, однако она несколько ниже границ оптимального интервала 0,85-0,95 [166].

Использование фракций отвального шлака в качестве глинисто-железистой добавки не рекомендуется, так как величина $M_{г.ж.}$ меньше необходимого предела 0,49 [81].

Использование шлака как компонента ШПЦ также определяется гидравлической активностью его минералов. Для исследуемого шлака характерны минералы трех систем (табл. 2.1). К минералам системы СаО-SiO₂ относятся ранкинит $3CaO \cdot 2SiO_2$, бредигит $\alpha-2CaO \cdot SiO_2$ и псевдоволластонит $\alpha-CaO \cdot SiO_2$. Ранкинит –

трехкальциевый дисиликат гидравлическими свойствами не обладает. В отличие от него бредигит и псевдоволластонит гидратируются и твердеют. Бредигит является α -модификацией белита, имеющей высокую гидравлическую активность. Гидравлические свойства β -модификации выражены в меньшей степени. При обычных температурах белит находится в термодинамически неустойчивом состоянии, что является главной причиной его гидравлической активности. Псевдоволластонит существует в нескольких кристаллических формах. При комнатных температурах псевдоволластонит является метастабильной фазой, что обуславливает его гидравлическую активность. Минерал слабо гидролизуется и медленно твердеет [169].

Геленит $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ относится к тройной системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Геленит не обладает вяжущими свойствами, снижает качество алюминатного цемента. Данный минерал рассматривают как нежелательную добавку в глиноземистом и высокоглиноземистом цементах.

Окерманит $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ относится к системе $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$, является островным силикатом. Данный минерал широко встречается в доменных шлаках. Помимо ионов магния (как в рассматриваемом шлаке), в нем могут присутствовать ионы железа (II), марганца. Окерманит проявляет незначительную гидравлическую активность. Пироксены гидравлическими свойствами не обладают.

Согласно результатам рентгенофазового анализа фракция $<0,63$ мм на 26 % состоит из гидравлически активных минералов. По результатам петрографического анализа доля гидравлически активных минералов составляет 25-35 %. Низкодисперсная фракция >20 мм на 42 % состоит из гидравлически активных минералов (данные рентгенографии) и соответственно 40-50 % – по данным петрографии. Кроме того, определенный вклад в повышение гидравлической активности обеих фракций вносит шлаковое стекло с содержанием 10-15 %. Фракция шлака >20 мм, кроме того, характеризуется наименьшим значением эффективной удельной радиоактивности. Исходя из этого, для производства ШПЦ можно рекомендовать отвальный шлак «Запорожсталь», причем по совокупности показателей ($M_{\text{гидр.}}$, M_c , M_a и K_H) более предпочтительна утилизация фракции >20 мм.

3.1.2 Отвальный доменный шлак ММК

Согласно результатам рентгенофазового и микрорентгеновского элементного анализа рассчитаны оксидные составы фракций шлака и его кристаллической части, а также модули, КК и КН шлака (таблица 3.6).

Некоторые элементы находятся только в соединениях стеклообразного состояния (табл. 3.6): железо, сера, калий, марганец, титан и фосфор. Все другие элементы образуют соединения, находящиеся как в кристаллическом, так и в аморфном состоянии. Причем массовая доля оксидов кальция и алюминия для всех фракций шлака выше в стеклообразном состоянии, чем в кристаллическом. Массовая доля оксидов элементов закономерно изменяется по величине частиц фракций шлака.

Сравнение суммарного оксидного состава шлака ММК с данными таблицы 3.2 для доменных шлаков других предприятий показало, что содержание SiO_2 и Al_2O_3 (для мелких фракций) несколько ниже, чем средние значения для южных регионов СНГ, а массовый вклад CaO завышен. Для кристаллической составляющей шлака содержание SiO_2 и MgO выше средних значений для доменных шлаков, Al_2O_3 – ниже, а массовый вклад CaO находится в интервале соответствующих значений.

Оценка возможности использования фракций отвального доменного шлака ММК в качестве сырьевого компонента производства цементного клинкера. Аналогично отвальному шлаку «Запорожсталь» суммарный оксидный состав рассматриваемого шлака по основным элементам не соответствует оксидному составу глин (таблица 3.3). Однако, ориентировочные требования к химическому составу глинистых пород для производства портландцемента [166] по отвальному шлаку соблюдаются: массовый вклад MgO не более 5 %, K_2O и Na_2O – не более 3-4 %, массовая доля SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 должна обеспечивать получение необходимых значений M_c , $M_{гл.}$ и KH в сырьевой смеси и в клинкере. Превышение содержания зарегистрировано по оксиду SO_3 .

Отвальный шлак является основным, его кристаллическая часть более кислой. Причем кислотность фракций изменяется экстремально по фракциям шлака: с минимумом M_o для фракции 2,5-5,0 мм для кристаллического состояния шлака и с максимумом M_o – для общего

Массовая доля оксидов элементов во фракциях отвального доменного шлака ММК и их классификация по системе модулей

Оксид элемента	Массовая доля оксидов (%) во фракциях шлака (мм) по результатам анализа					
	рентгенофазового			микрорентгеновского (элементного)		
	<0,63	2,5-5	>20	<0,63	2,5-5	>20
SiO ₂	47,99	58,59	44,75	26,61	20,67	30,17
CaO	38,44	22,18	43,39	59,41	66,07	57,68
Al ₂ O ₃	0,416	2,75	0,97	3,3	3,18	5,82
Fe ₂ O ₃	-	-	-	1,15	1,11	0,33
SO ₃	-	-	-	5,29	5,0	1,3
MgO	7,27	13,09	6,48	2,75	2,69	2,85
K ₂ O	-	-	-	0,84	0,87	0,71
MnO	-	-	-	0,46	0,19	0,54
P ₂ O ₅	-	-	-	0,19	0,23	0,21
TiO ₂	-	-	-	-	-	0,38
Модуль	Значение модулей для фракций шлака					
Mo	0,94	0,57	1,1	2,0	2,75	1,67
Mc	115,36	21,31	46,13	5,98	4,82	4,91
Ma	0,009	0,05	0,02	0,12	0,15	0,19
Мгидр.	0,79	0,36	0,95	1,91	2,65	1,59
Мг.ж.	-	-	-	0,17	0,21	0,20
Мгл.	-	-	-	2,87	2,86	17,6
КК	0,96	0,65	1,14	2,42	3,45	2,16
КН	0,28	0,11	0,33	0,72	1,0	0,57
КН по Ли-Паркеру	28,5	13,26	34,32	75,1	100,0	63,0
КН по Кинду-Джангу	0,03	-	0,08	0,47	0,79	0,32

оксидного состава этой же фракции. Рассматриваемый шлак по оксидному составу отличается от основных доменных шлаков [167]: завышен массовый вклад CaO и занижен – SiO₂ и Al₂O₃.

Кристаллическая часть шлака излишне обогащена оксидом кремния, поэтому Mc имеет значения, выходящие за границы оптимального интервала. Для общего оксидного состава гранулометрических фракций шлака значение Mc укладывается в широкий интервал значений.

Гидравлический модуль Мгидр. имеет оптимальные значения, с максимумом для фракции 2,5-5,0 мм.

Величина глиноземного модуля укладывается в оптимальный интервал. Наивысшая величина Мгл. соответствует широкому интервалу значений для сырьевых компонентов [166].

По величине КК все три фракции шлака относятся к первому сорту активных шлаков [83]. Наивысшее значение КК для фракции 2,5-5,0 мм. Рекомендуемое ГОСТом 3476-74 содержание глинозема занижено.

Коэффициент насыщения по Ли-Паркеру имеет наивысшее возможное значение 100 для фракции 2,5-5,0 мм. Для остальных фракций КН не достигает наименьшей границы оптимальных значений, аналогично для КН по Кинду-Джангу.

Согласно [167] рассматриваемый шлак относится к активным отвальным доменным шлакам, содержащим более 42 % CaO, 4,5 % SO₃ и менее 1 % MnO. Превышение наблюдается для оксида SO₃.

Подобно отвальному шлаку «Запорожсталь» изучаемый шлак по минеральному составу относится к геленитово-окерманитовым шлакам [164]. Для него характерны все выше описанные превращения минералов, особенности минералообразования, а также влияние отдельных оксидов, щелочей и вредное влияние SO₃ при обжиге сырьевой смеси.

Исходя из экспериментальных данных по химическому оксидному составу фракций отвального доменного шлака ММК и по совокупности количественных показателей отходов производства как сырьевых компонентов в производстве портландцемента (Мгл., Мо, Мгидр., КК и КН по Ли-Паркеру и Кинду-Джангу) как наиболее активную можно рекомендовать гранулометрическую фракцию шлака с размером частиц 2,5-5,0 мм.

Оценка гидравлических свойств фракций отвального доменного шлака ММК и возможности их использования в производстве ШПЦ. Сравнение оксидного состава фракций отвального шлака ММК с оксидным составом цементного клинкера (таблица 3.4) показывает, что качественно и количественно шлак полностью соответствует портландцементному клинкеру за исключением превышения содержания SO₃.

Отвальный доменный шлак обладает хорошей гидравлической активностью, что подтверждается соотношением массовых вкладов кремнезема и суммы глинозема и CaO, а также расчетом модулей (табл. 3.6). Модуль основности фракций шлака укладывается в оптимальные пределы. Модуль активности Ma согласно [166]

соответствует 3 сорту основных шлаков как активных минеральных добавок. Причем, в отличие от шлака «Запорожсталь», для кристаллической части шлака Ма существенно ниже. Величина Мгидр. укладывается в оптимальный интервал для всех фракций шлака за исключением крупной. Для кристаллической части шлака Мгидр. существенно меньше. Глиноземный и силикатный модули всех фракций шлака высокие, выходящие за границы оптимальных значений. Причем Мгл. возрастает от мелких фракций к крупным, подобно как для отвального шлака «Запорожсталь». Для кристаллического состояния шлака расчет Мгл. невозможен, так как железо отсутствует в составе минералов. Коэффициент насыщения КН имеет наивысшее значение 1,0 для фракции 2,5-5,0 мм.

Использование фракций отвального шлака в качестве глинисто-железистой добавки не рекомендуется, так как величина Мг.ж.<0,49 [81].

Минералы отвального шлака обладают различной гидравлической активностью, что определяет целесообразность использования фракций шлака как компонента шлакопортландцемента. Для исследуемого шлака характерны минералы двух систем (табл. 2.2). К минералам системы CaO-SiO₂ относятся ранкинит 3CaO·2SiO₂, бредигит α-2CaO·SiO₂ и псевдоволластонит α-CaO·SiO₂. Окерманит 2CaO·MgO·2SiO₂ относится к системе CaO-MgO-SiO₂. Согласно результатам рентгенофазового анализа фракции шлака содержат различное количество гидравлически активных минералов: <0,63 мм – 63,3 %; 2,5-5,0 мм – 33,7 %; >10 мм – 66 %.

Выбор фракции, рекомендуемой в производстве шлакопортландцемента, основывается не только на характеристике кристаллической части шлака, но и его аморфной составляющей. Более высокие показатели гидравлической активности шлака ММК определены для суммарного состава шлака (кристаллическая и аморфная составляющие) по сравнению с его кристаллической частью. По показателям Мгидр., Мгл. и КН наиболее гидравлически активной является фракция с размером частиц 2,5-5,0 мм, которая рекомендуется ко вторичному использованию в производстве ШПЦ. Радиоактивность фракций шлака приблизительно одинакова, поэтому данный фактор не оказывал влияния на выбор утилизируемой фракции.

3.1.3 Отвальный доменный шлак ДМК

Оксидные составы фракций шлака ДМК, рассчитанные согласно элементному составу (табл. 2.13) и минералогическому составу (табл. 2.4), и модульная классификация приведены в таблице 3.7. Так как сера, калий, марганец и титан не входят в состав минералов, находящихся в кристаллическом состоянии, то можно сделать вывод об их пребывании в стеклообразном состоянии. Железо в незначительном количестве обнаружено в составе минералов крупной фракции темно-серого цвета. Сравнение массовых вкладов оксидов кремния, кальция, алюминия и магния в кристаллическом состоянии с общим содержанием во фракции показывает, что массовый вклад кремния и алюминия выше в кристаллическом состоянии, а кальция и магния – в аморфном. Не удалось проследить какую-либо закономерность в изменении массовых вкладов оксидов элементов по величине частиц фракций.

Фракция >10 мм по минералогическому составу делится на два вида (табл. 2.4), которые отличаются по цвету и оксидному составу. Темно-серые минералы обогащены оксидами алюминия и железа, содержание всех других оксидов в них меньше, чем в светло-серых минералах. Интересной особенностью является одинаковый оксидный состав, рассчитанный по элементному составу фракций.

Сравнение суммарного оксидного состава отвального шлака ДМК с данными таблицы 3.2 для доменных шлаков других предприятий показало, что массовая доля SiO_2 , Al_2O_3 несколько занижена, CaO – завышена, в том числе и по отношению к гранулированным доменным шлакам этого же предприятия [167]. Для кристаллической составляющей шлака содержание главных оксидов находится в оптимальном количественном интервале для различных доменных шлаков.

Оценка возможности использования фракций отвального доменного шлака ДМК в качестве сырьевого компонента производства цементного клинкера. Подобно суммарным оксидным составам выше рассмотренных шлаков оксидный состав отвального шлака ДМК по основным элементам не соответствует оксидному составу глин (таблица 3.3), используемых в производстве портландцемента. Однако оксидный состав шлака неплохо коррелирует с требованиями к сырьевым глинистым компонентам для производства портландцемента [166]: по содержанию CaO нет

Массовая доля оксидов элементов во фракциях отвального доменного шлака ДМК и их классификация по системе модулей

Оксид	Массовая доля оксидов (%) во фракциях шлака (мм) по результатам анализа									
	рентгенофазового					микрорентгеновского				
	<0,63	2,5-5,0	>10, цвет образца		средняя проба	<0,63	2,5-5,0	>10, цвет образца		средняя проба
светло-серый			темно-серый	светло-серый				темно-серый		
SiO ₂	32,73	33,41	33,12	31,46	34,41	28,21	27,64	27,66	27,66	30,57
CaO	48,16	49,25	48,6	45,02	49,38	58,59	54,94	53,32	53,32	54,71
Al ₂ O ₃	16,0	15,18	15,25	18,6	12,28	2,99	2,88	3,45	3,45	3,79
Fe ₂ O ₃	-	-	-	1,16	-	0,91	0,85	0,60	0,60	0,55
SO ₃	-	-	-	-	-	4,50	8,82	10,84	10,84	4,86
MgO	2,26	1,76	2,55	0,72	3,55	3,45	3,46	2,10	2,10	4,19
K ₂ O	-	-	-	-	-	0,41	0,70	0,88	0,88	0,50
MnO	-	-	-	-	-	0,38	0,44	0,54	0,54	0,46
TiO ₂	-	-	-	-	-	0,56	0,29	0,60	0,60	0,37
Модуль	Значение модулей для фракций шлака									
Mo	1,03	1,05	1,06	0,89	1,13	1,93	1,86	1,75	1,75	1,69
Mc	2,05	2,2	2,17	1,59	2,80	7,22	7,42	6,84	6,84	7,05
Ma	0,49	0,45	0,46	0,59	0,36	0,11	0,10	0,12	0,12	0,12
Мгидр.	0,99	1,01	1,0	0,88	1,06	1,82	1,75	1,68	1,68	1,56
Мг.ж.	-	-	-	0,63	-	0,14	0,13	0,15	0,15	0,14
Мгл.	-	-	-	16,03	-	3,28	3,38	5,72	5,72	6,93
КК	2,03	1,98	2,0	2,05	1,89	2,31	2,22	2,13	2,13	2,05
КН	0,24	0,26	0,25	0,16	0,30	0,68	0,65	0,61	0,61	0,56
КН по Ли-Паркеру	43,57	44,19	43,89	40,64	44,55	70,51	67,53	67,53	67,53	60,5
КН по Кинду-Джангу	-	0,009	0,003	-	0,05	0,43	0,40	0,36	0,36	0,31

ограничений, $MgO \leq 5 \%$, $K_2O \leq 3-4 \%$. Существенное превышение рекомендуемого массового вклада (1 %) зарегистрировано только для одного оксида – SO_3 . Соотношение оксидов в отвальном шлаке ДМК подобно массовым оксидным вкладам шлака «Запорожсталь». Величина силикатного модуля M_s для кристаллической части шлака и для шлака в целом укладывается в интервал рекомендуемых значений M_s , в последнем случае – в широкий интервал значений. Величина глиноземного модуля $M_{гл.}$, рассчитанная по данным элементного анализа, укладывается в широкий интервал значений $M_{гл.}$ для сырьевых компонентов и увеличивается с ростом крупности частиц фракции. Коэффициенты насыщения КН по Ли-Паркеру и Кинду-Джангу не достигают наименьшей границы оптимальных значений. Наивысшее значение для фракции $< 0,63$ мм равно 70,5 %.

Гидравлический модуль $M_{гидр.}$ соответствует оптимальному интервалу значений для сырьевых компонентов, причем его величина возрастает при учете аморфной составляющей шлака.

Величина КК высока и классифицирует шлак как активный. КК выше для шлака в целом, чем для его кристаллической компоненты.

Доменный шлак ДМК является основным, причем основность меньше для кристаллической части шлака, при проявлении кислотности для фракции > 10 мм темно-серого цвета. Наиболее основной является мелкая фракция.

По минеральному составу исследуемый шлак относится к группе геленитово-окерманитовых шлаков [164]. Качественно состав совпадает с составом отвального шлака «Запорожсталь» с добавлением мервинита и с составом шлака ММК – с добавлением геленита.

Содержание щелочей и TiO_2 низкое для проявления негативных эффектов при обжиге сырьевой смеси. При их наличии в шлаке можно прогнозировать только разжижение расплава. Отрицательное действие при обжиге шлакосодержащей сырьевой смеси может оказывать оксид SO_3 с массовым вкладом 4,86 %.

Таким образом, по совокупности показателей оксидного состава и модулей отвальный доменный шлак ДМК можно рекомендовать как сырьевой компонент при частичной замене глины в производстве портландцемента.

Оценка гидравлических свойств фракций отвального доменного шлака ДМК и возможности их использования в производстве ШПЦ. Качественный оксидный состав фракций отвального шлака ДМК

соответствует оксидному составу цементного клинкера (таблица 3.4). В количественных соотношениях оксидов элементов есть отклонения: незначительно завышено содержание SiO_2 и SO_3 , занижено – CaO и Fe_2O_3 .

Наличие гидравлической активности подтверждается необходимым соотношением массовых вкладов главных оксидов фракций и расчетом модулей (табл. 3.7). Содержание кремнезема меньше суммарного содержания оксида кальция и глинозема.

Состав отвального доменного шлака ДМК как гидравлического компонента быстротвердеющих шлаковых цементов марок 400-500 соответствует широким интервалам модулей: $M_o=0,65-1,3$ и $M_c=1,2-7,0$ [81]. Модуль активности на самой нижней границе (0,12) для шлаков как активных минеральных добавок. Для кристаллической части шлака M_a существенно выше по всем фракциям и соответствует 1 сорту добавок. Величина $M_{\text{гидр}}$ укладывается в оптимальный интервал, для кристаллической части шлака $M_{\text{гидр}}$ каждой фракции шлака меньше. Глиноземный модуль $M_{\text{гл}}$ всех фракций шлака высокий, что может быть связано с малым содержанием железа. $M_{\text{гл}}$ возрастает с увеличением крупности фракции. Коэффициент насыщения K_n ниже границ оптимального интервала 0,85-0,95 [166].

Использование фракций отвального шлака в качестве глинисто-железистой добавки не рекомендуется, так как величина $M_{\text{г.ж.}} < 0,49$. Требованиям, предъявляемым к глинисто-железистым добавкам соответствует только кристаллическая часть фракции шлака >10 мм темно-серого цвета.

Использование шлака как компонента ШПЦ также определяется гидравлической активностью его минералов в кристаллической компоненте. Для исследуемого шлака характерны минералы трех систем (табл. 2.4). К минералам системы CaO-SiO_2 относятся ранкинит, бредигит и псевдоволластонит. Геленит относится к тройной системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Окерманит и мервинит относятся к системе CaO-MgO-SiO_2 . Содержание гидравлически активных минералов по фракциям шлака меняется незначительно: $<0,63$ мм – 24,7 %; 2,5-5,0 мм – 27,1 %; >10 мм (светло-серый цвет) – 29,8 %; >10 мм (темно-серый цвет) – 17,8 %; в среднем по шлаку – 28,5 %. Заметное различие наблюдается для минералов фракции >10 мм разных цветов. Меньшая гидравлическая активность для минералов

темно-серого цвета, что подтверждается расчетом Мгидр. и КН для кристаллической части фракции >10 мм.

Гидравлические свойства фракции <0,63 мм по ряду показателей (Мс, Мгидр., КК, КН) выше, чем у других фракций. Однако, эти преимущества слишком малы, чтобы проводить рассеивание на гранулометрические фракции. Исходя из полученных результатов, можно рекомендовать использование отвального доменного шлака ДМК в производстве ШПЦ без предварительного его рассеивания на гранулометрические фракции.

3.1.4 Отвальный доменный шлак АМК

Согласно данным табл. 3.8 можно сделать вывод, что в соединениях стеклообразного состояния шлака АМК находятся железо, сера, калий, натрий, марганец, титан и хлор. Массовая доля оксидов кремния и алюминия в кристаллическом состоянии выше, чем в аморфном, для оксидов кальция и магния – обратное соотношение во всех фракциях шлака. Содержание оксида алюминия увеличивается во фракции 5-10 мм в кристаллическом состоянии, и одновременно уменьшается его суммарный массовый вклад во всем шлаке, что свидетельствует о резком снижении содержания Al_2O_3 в аморфной компоненте шлака. Аналогичное снижение массового вклада Al_2O_3 в аморфной компоненте крупной фракции зарегистрировано для отвального доменного шлака «Запорожсталь».

Проведено сравнение суммарного оксидного состава шлака АМК с данными для доменных шлаков производств разных регионов (табл. 3.2). Массовая доля большинства оксидов элементов одного порядка, исключением являются SiO_2 , CaO и SO_3 , массовые доли которых выше, чем для других доменных шлаков. Для кристаллической составляющей шлака содержание SiO_2 , Al_2O_3 , CaO и MgO находится в интервале соответствующих значений для различных доменных шлаков, немного занижено содержание MgO , отсутствуют оксиды SO_3 , Fe_2O_3 и оксиды щелочных металлов.

Оценка возможности использования фракций отвального доменного шлака АМК в качестве сырьевого компонента производства цементного клинкера. Подобно суммарным оксидным составам выше рассмотренных шлаков оксидный состав отвального шлака АМК по основным элементам не соответствует оксидному составу глин (таблица 3.3), используемых в производстве

Таблица 3.8

Массовая доля оксидов элементов во фракциях отвального доменного шлака АМК и их классификация по системе модулей

Оксид элемента	Массовая доля оксидов (%) во фракциях шлака (мм) по результатам анализа											
	рентгенофазового						микрорентгеновского (элементного)					
	<0,63	0,63 - 1,25	1,25 - 2,5	2,5-5,0	5,0-10,0	>10	<0,63	0,63 - 1,25	1,25 - 2,5	2,5-5,0	5,0-10,0	>10
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
SiO ₂	37,45	34,5 5	34,6 4	33,01	34,7 8	35,2 6	25,5	24,5 9	23,9 9	21,15- 29,05	10,73- 13,51	13,51-28,15
CaO	45,03	45,8 4	46,0 8	45,39	46,9 1	45,0	55,97	54,6 4	53,4 3	51,17- 52,68	54,07- 57,24	49,6-79,26
Al ₂ O ₃	10,76	12,7 3	12,8 0	13,01	13,2 5	12,3 2	3,70	4,24	3,35	4,43-4,98	1,69-2,49	1,1-5,0
Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	0,66	1,23	0,98	0,38-0,52	0,43-0,49	0,52-4,54
SO ₃	-	-	-	-	-	-	10,73	10,9 3	14,3 4	6,01-18,5	23,39- 31,39	2,8-7,07
MgO	1,51	1,38	1,21	1,01	1,38	2,16	2,57	3,0	2,48	2,44-4,82	1,09-1,44	2,09-3,41
Na ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	0,31	0,35	0,01-0,74	0,2-0,73	0,15-0,52
K ₂ O	-	-	-	-	-	-	0,32	0,35	0,48	0,68-0,87	0,34-0,46	0,25-0,7
MnO	-	-	-	-	-	-	0,066	-	0,16	0,06-0,17	≤0-0,079	0,04-0,09
TiO ₂	-	-	-	-	-	-	0,28	0,42	0,07	0,28-0,36	≤0,18	0,03-0,73
Cl ₂ O	-	-	-	-	-	-	0,20	0,30	0,38	0,29-0,43	≤0,06	0,20-0,25
Модуль	Значение модулей для фракций шлака											
Mo	0,97	1,0	1,0	1,01	1,01	0,99	1,96	1,92	1,97	1,66-2,07	3,56-4,29	2,19-3,42
Mc	3,48	2,71	2,71	2,54	2,62	2,86	5,85	4,5	5,54	4,4-5,28	4,53-5,06	2,95-8,34

Продолжение табл. 3.8

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$Ma = \frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	0,29	0,37	0,37	0,39	0,38	0,35	0,15	0,17	0,14	0,17-0,21	0,16-0,18	0,08-0,18
$M_{гидр.} = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$	0,93	0,97	0,97	0,99	0,98	0,95	1,87	1,82	1,89	1,52-1,97	3,47-4,21	2,10-3,28
$KK = \frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2 + MnO}$	1,53	1,74	1,73	1,80	1,77	1,69	2,43	2,52	2,45	2,14-2,74	4,5-5,3	3,1-3,9
КН	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,25	0,70	0,69	0,71	0,54-0,74	1,4-1,7	0,88-1,26
КН по Ли-Паркеру	38,3	40,7	41,1	42,1	41,5	39,7	73,5	73,2	74,5	60,2-79,1	139,3- 167,3	90,4-125,7
КН по Кинду-Джангу	0,01	0,00 7	0,00 7	0,009	0,00 7	-	0,45	0,44	0,46	0,29-0,49	1,15-1,45	0,63-1,01
$M_{гл.} = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$	-	-	-	-	-	-	5,6	3,45	3,42	9,58-11,66	3,93-5,08	1,1-2,12

портландцемента. Однако оксидный состав шлака неплохо коррелирует с требованиями к сырьевым глинистым компонентам для производства портландцемента [166]: по содержанию CaO , MgO , K_2O и Na_2O , то для SO_3 наблюдается превышение рекомендуемого массового вклада.

Для кристаллической части шлака M_c практически всех фракций укладывается в узкий интервал рекомендуемых значений. Для общего оксидного состава гранулометрических фракций шлака значение M_c соответствует широкому интервалу значений. Величина $M_{гл.}$, рассчитанная по данным элементного анализа, входит в широкий интервал значений $M_{гл.}$ для сырьевых компонентов. Коэффициенты насыщения K_H высоки для фракций >5 мм.

Доменный шлак АМК является основным. С увеличением размера частиц фракций основность шлака возрастает. Кристаллическая часть является более кислой. Согласно данным [167] для оксидного состава основных шлаков в рассматриваемом случае завышен массовый вклад CaO и занижено содержание SiO_2 и Al_2O_3 .

Согласно величине коэффициента качества K_K все фракции относятся к первому сорту шлаков. K_K повышается для крупных фракций. В рассматриваемом шлаке нарушена рекомендация [83] по глинозему.

Подобно вышеописанным шлакам отвальный шлак АМК согласно классификации по минеральному составу [164] относится к группе мелилитовых шлаков с аналогичным превращением минералов при обжиге сырьевой смеси.

Таким образом, по совокупности показателей оксидного состава и модулей отвального доменного шлака АМК можно рекомендовать его использование в сырьевой смеси производства портландцементного клинкера при частичной замене глинистого компонента. Согласно величинам коэффициентов насыщения наиболее благоприятно использование фракций > 5 мм.

Оценка гидравлических свойств фракций отвального доменного шлака АМК и возможности их использования в производстве ШПЦ. Количественные соотношения оксидов в шлаке АМК несколько отклоняются по сравнению с таковыми для цементного клинкера (таблица 3.4): немного занижено содержание оксидов CaO , Fe_2O_3 и завышен массовый вклад SO_3 .

Отвальный доменный шлак обладает определенной гидравлической активностью, что подтверждается соотношением массовых вкладов главных оксидов фракций и расчетом модулей (табл. 3.8). Изученные фракции шлака АМК являются более основными, чем оптимально рекомендовано. По величине M_c фракции укладываются в самый широкий интервал значений.

Модуль активности соответствует 3 сорту основных шлаков как активных минеральных добавок с величиной $M_a \geq 0,12$. Причем для кристаллической части шлака M_a существенно выше по всем фракциям и соответствует 1 сорту шлаков.

Величина гидравлического модуля $M_{гидр.}$ хорошо укладывается в оптимальный интервал только для фракций шлака < 5 мм. Гидравлическая активность кристаллической части шлака ниже, чем шлака в целом.

Глиноземный модуль всех фракций шлака очень высокий и выходит за верхнюю границу оптимального интервала за исключением фракции > 10 мм.

Величина коэффициента насыщения K_N соответствует оптимальным значениям для крупных фракций > 5 мм. Насыщающая способность кристаллической части шлака существенно ниже.

Использование фракций отвального шлака в качестве глинисто-железистой добавки не рекомендуется, так как $M_{г.ж.} < 0,49$.

Массовый вклад гидравлически активных минералов варьирует по фракциям от 33,7 % до 43,1 % (табл. 3.8). Низкодисперсная фракция > 10 мм на 43,1 % состоит из гидравлически активных минералов. Исходя из массового вклада гидравлически активных минералов в кристаллической части шлака, а также показателей M_a , K_K и K_N в производстве ШПЦ можно рекомендовать отвальный шлак АМК, причем более предпочтительной является утилизация фракций с размером частиц > 5 мм.

3.1.5 Отвальный и гранулированный доменный шлак «АрселорМиттал»

Согласно оксидному составу фракций доменных шлаков «АрселорМиттал» (таблицы 3.9 и 3.10) можно сделать вывод, что элементы: сера, калий и марганец, находятся только в соединениях стеклообразного состояния. Для отвального шлака это дополнительно относится к титану, а для гранулированного – к натрию и хлору. Для

Массовая доля оксидов элементов в средней пробе отвального доменного шлака «АрселорМиттал» и классификация шлака по системе модулей

Оксид	Массовая доля оксидов (%) по результатам анализа	
	рентгенофазового	микрорентгеновского
SiO ₂	24,43	15,76
CaO	47,6	49,56
Al ₂ O ₃	0,46	1,91
Fe ₂ O ₃	23,41	21,98
SO ₃	-	0,20
MgO	1,47	3,04
K ₂ O	-	0,34
MnO	-	6,90
TiO ₂	-	0,32
Модуль	Значение модулей	
Мо	1,02	1,33
Мс	1,04	0,66
Ма	0,02	0,12
Мгидр.	0,99	1,25
Мг.ж.	0,98	1,52
Мгл.	0,02	0,087
КК	2,03	3,46
КН	0,19	0,88
КН по Ли-Паркеру	45,37	81,72
КН по Кинду-Джангу	0,32	0,63

отвального шлака массовый вклад оксидов кремния, железа и магния выше в кристаллических минералах, а кальций и алюминий имеют большую долю в аморфном состоянии.

В гранулированном шлаке алюминий в основном входит в состав кристаллических веществ, а магний и кальций – в состав стеклообразных соединений. Массовый вклад оксида кремния достаточно высокий в мелких фракциях. В крупной фракции >10 мм белого цвета кремний в основном входит в состав кристаллических минералов, а в этой же фракции серого цвета – находится в стеклообразном состоянии. В отличие от отвального шлака гранулированный не содержит оксид железа.

Сравнение суммарного оксидного состава шлаков «АрселорМиттал» с данными таблицы 3.2 для доменных шлаков других предприятий показало, что массовая доля оксидов кальция и

Таблица 3.10

Массовая доля оксидов элементов во фракциях гранулированного доменного шлака «АрселорМиттал» и классификация фракций шлака по системе модулей

Оксид	Массовая доля (%) оксидов во фракциях шлака (мм) по результатам анализа					
	рентгенофазового, >10 мм; цвет образца		микрорентгеновского			
	белый	серый	<0,63	1,25-2,5	>10 мм, цвет образца	
белый					серый	
SiO ₂	28,62	18,56	25,78	33,36	12,76	26,02
CaO	46,54	38,86	20,54	21,74	80,83	61,33
Al ₂ O ₃	20,68	10,24	3,88	4,33	1,38	4,51
SO ₃	-	-	1,04	1,31	1,52	1,93
MgO	1,39	1,53	3,38	5,00	3,22	5,43
K ₂ O	-	-	1,97	1,90	0,30	0,78
Na ₂ O	-	-	10,47	8,25	-	-
MnO	-	-	7,48	7,02	-	-
Cl ₂ O	-	-	25,47	17,10	-	-
Модуль	Значение модулей для фракций шлака					
Mo	0,97	1,4	0,81	0,71	5,94	2,19
Mc	1,38	1,81	6,64	7,70	9,23	5,78
Ma	0,72	0,55	0,15	0,13	0,11	0,17
Мгидр.	0,94	1,35	0,69	0,58	5,72	2,01
КК	2,4	2,73	0,84	0,77	6,7	2,74
КН	0,15	0,42	0,20	0,16	2,20	0,74
КН по Ли-Паркеру	44,5	60,67	26,76	22,07	216,42	78,44
КН по Кинду-Джангу	-	0,17	-	-	1,95	0,49

магния совпадает с таковой для шлаков доменных производств разных регионов. По оксидам других элементов наблюдаются отклонения. А именно: содержание Al₂O₃ и SiO₂ в рассматриваемых шлаках ниже по сравнению со средними значениями для доменных шлаков юга Украины, особенно SiO₂ в отвальном шлаке. Массовый вклад Fe₂O₃ в отвальном шлаке существенно завышен.

Оценка возможности использования фракций отвального и гранулированного доменного шлака «АрселорМиттал» в качестве сырьевого компонента производства цементного клинкера. Несмотря на несоответствие суммарного оксидного состава шлаков

среднему оксидному составу глин (таблица 3.3), можно утверждать, что ориентировочные требования к химическому составу глинистых пород для производства портландцемента [166] соблюдаются по содержанию CaO, MgO, K₂O, Na₂O и SO₃. Содержание оксида серы в гранулированном шлаке несколько превышено (табл. 3.10).

Если рассматривать кристаллическую часть шлака, то силикатный модуль практически всех фракций ниже узкого интервала рекомендуемых значений Mc за исключением фракции >10 мм серого цвета. Для общего оксидного состава средней пробы отвального шлака Mc ниже значений оптимального интервала. Для большинства фракций гранулированного шлака Mc укладывается в широкий интервал значений со значительным превышением Mc для фракции >10 мм белого цвета.

Величина глиноземного модуля M_{гл.}, рассчитанная по данным элементного анализа средней пробы отвального шлака ниже рекомендуемой границы для сырьевых компонентов. Для гранулированного шлака M_{гл.} невозможно рассчитать ввиду отсутствия соединений железа.

Коэффициент насыщения КН по Ли-Паркеру относительно высок для отвального шлака и входит в интервал оптимальных значений для фракции >10 мм гранулированного шлака. Можно предположить достаточно высокое значение коэффициента насыщения КН по Кинду-Джангу для этой же фракции.

Доменные шлаки «АрселорМиттал» являются основными Мо>1. По сравнению с литературными данными [166] занижено содержание SiO₂ и Al₂O₃ и завышено CaO для гранулированного шлака. Кристаллическая часть шлаков более кислая. Наиболее кислыми являются фракции <0,63 и 1,25-2,5 мм гранулированного шлака. Минералы фракции >10 мм разных цветов имеют различную кислотность, самые основные минералы белого цвета.

Согласно величине КК отвальный шлак относится к первому сорту шлаков КК>1,65. В гранулированном шлаке мелкие фракции неактивны, самое большое значение КК для фракции >10 мм белого цвета. В рассматриваемых шлаках нарушена рекомендация ГОСТа 3476-74 по глинозему.

Согласно классификации доменных шлаков по минеральному составу [164] исследуемые шлаки относятся к гелениново-окерманитовой группе. Активность отвальных шлаков обеспечивается содержанием CaO 32-52 % (в исследуемом шлаке

49,56 %). MgO (до содержания 11 %) оказывает влияние при обжиге смеси аналогичное CaO [151]. Щелочи не будут проявлять отрицательного эффекта при столь малых содержаниях.

При массовой доле $TiO_2 \leq 0,5$ % условия кристаллизации минералов клинкера не изменяются [168]. Подобного поведения TiO_2 можно ожидать при его введении в сырьевую смесь отвального шлака.

Рекомендуется также использование отвального шлака в качестве железистой добавки при производстве портландцементного клинкера, так как величина Мг.ж. гораздо выше минимального предела 0,49 [81].

Таким образом, по совокупности показателей оксидного состава и модулей отвального (Мо, КК, КН) и гранулированного (Мо, Мс, Мгидр., КК и КН) доменного шлака «АрселорМиттал» можно рекомендовать использование в сырьевой смеси производства портландцементного клинкера при частичной замене глинистого компонента отвальный шлак и гранулометрическую фракцию >10 мм гранулированного шлака. Отвальный шлак также можно использовать как корректирующую железистую добавку к сырьевой смеси.

Оценка гидравлических свойств отвального шлака и фракций гранулированного доменного шлака «АрселорМиттал» и возможности их использования в производстве шлакопортландцемента. Качественно шлаки соответствуют портландцементному клинкеру (таблица 3.4) по оксидному составу за исключением отсутствия Fe_2O_3 в составе гранулированного шлака. В количественных соотношениях, за исключением SiO_2 , есть небольшие отклонения. Увеличена массовая доля SO_3 в обоих видах шлака. Занижено содержание оксидов Al_2O_3 , CaO и завышен массовый вклад Fe_2O_3 в отвальном шлаке.

Гидравлическая активность доменных шлаков подтверждается соотношением массовых вкладов главных оксидов фракций и расчетом модулей (табл. 3.9 и 3.10). Изученные фракции гранулированного шлака укладываются в пределы, указанные в работах [81]. Отвальный шлак не соответствует рекомендациям по величине Мс, для гранулированного шлака значения Мс очень завышены и выходят за пределы оптимального интервала.

Модуль активности, согласно устаревшей классификации [166], соответствует 3 сорту основных шлаков как активных минеральных

добавок $M_a \geq 0,12$. Причем для кристаллической части гранулированного шлака M_a существенно выше по всем фракциям и соответствует 1 сорту шлаков, для отвального шлака – обратная закономерность.

Величина $M_{\text{гидр}}$ укладывается в оптимальный интервал только для крупной фракции гранулированного доменного шлака. Для кристаллической части шлака $M_{\text{гидр}}$ еще меньше.

Глиноземный модуль отвального шлака низкий, для кристаллической части шлака он уменьшается еще в 4 раза.

Коэффициент насыщения K_N крупной фракции гранулированного шлака соответствует оптимальному интервалу, причем K_N минералов белого цвета в 3 раза выше, чем минералов серого цвета.

Величина $K_N=0,88$ для отвального шлака позволяет использовать его как компонент ШПЦ.

При использовании шлака как компонента ШПЦ большую роль играет гидравлическая активность минералов его кристаллической части. Для исследуемых шлаков характерны минералы трех систем (табл. 2.6). К минералам системы CaO-SiO_2 относятся ранкинит $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$, бредигит $\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$, ларнит $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ и псевдоволластонит $\alpha\text{-CaO}\cdot \text{SiO}_2$. Геленит $2\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ относится к тройной системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Окерманит $2\text{CaO}\cdot \text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ относится к системе CaO-MgO-SiO_2 . Согласно результатам рентгенофазового анализа (табл. 2.6) фракции $<0,63$ и $1,25\text{-}2,5$ мм гранулированного шлака не включают в себя гидравлически активных минералов. Низкодисперсная фракция >10 мм на 9,5 % (белого цвета) и 9,8 % (серого цвета) состоит из гидравлически активных минералов. Отвальный шлак содержит 43,6 % гидравлически активных минералов, что опровергает общепринятое мнение о низкой активности отвальных шлаков по сравнению с гранулированными. Безусловно, определенный вклад в повышение гидравлической активности обоих доменных шлаков будет вносить шлаковое стекло.

Отвальный доменный шлак, кроме того, является радиационно-чистым. Фракция гранулированного шлака >10 мм имеет низкое значение эффективной удельной радиоактивности.

Исходя из полученных результатов и рассчитанных количественных характеристик гидравлической активности шлаков (M_a , $M_{\text{гидр}}$ и K_N), можно сделать вывод о возможности

использовании в производстве ШПЦ отвального шлака и гранулометрической фракции >10 мм гранулированного шлака «АрселорМиттал».

3.2 Общие свойства доменных шлаков как техногенного сырья цементного производства

3.2.1 Использование отвальных доменных шлаков в производстве портландцементного клинкера

На основе полученных экспериментальных данных и их обсуждения можно сделать вывод, что по совокупности показателей, предъявляемых к сырьевым глинистым компонентам, изученные доменные шлаки (либо отдельные гранулометрические фракции), могут быть использованы в производстве портландцементного клинкера. Все доменные шлаки соответствовали ориентировочным требованиям по химическому составу глинистых пород для производства портландцемента, 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 Мгидр. соответствовали оптимальным за исключением отвального доменного шлака «АрселорМиттал». Величины Мг_{кл.} и М_с укладывались в широкий оптимальный интервал. Причем величины М_с для кристаллической части шлака более соответствовали оптимальным значениям и укладывались в узкий рекомендуемый интервал. Вместе с тем, минеральный состав кристаллической компоненты шлака не обеспечивает необходимых значений коэффициентов насыщения по Ли-Паркеру и Кинду-Джангу. Показатели КК, КН и Мгидр. 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.

В основном рекомендации по практической утилизации доменных шлаков в качестве сырьевого компонента цементного производства основывались на высоких оптимальных значениях показателей КК, КН по Ли-Паркеру и Кинду-Джангу и Мгидр. (за исключением 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; отдельные 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 использоваться отвальный доменный шлак «АрселорМиттал».

3.2.2 Общие характеристики доменных шлаков как компонентов ШПЦ

Обобщение полученных количественных критериев утилизации шлаков в качестве компонента ШПЦ показывает, что для большинства металлургических комбинатов, чьи ПО исследованы, целесообразно использование шлаков или отдельных их фракций в производстве ШПЦ. По своему качественному оксидному составу доменные шлаки полностью соответствуют составу портландцементного клинкера. Количественно близки к среднему для портландцементов массовые вклады кремнезема, глинозема и оксида магния. Чаще 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 портландцемента.

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 Мгидр. и КН всего шлака и его кристаллической части свидетельствуют о более низкой гидравлической активности последней.

Согласно величине Ма все шлаки относятся к 3 сорту шлаков. Оптимальные величины гидравлического модуля и КН характерны для каждого из шлаков или для их определенных фракций.

Соответствие оптимальным значениям критериев: Ма, Мгидр., КН (за исключением шлака ДМК) определяло направление

утилизации доменных шлаков как компонентов ШПЦ. Не соответствовали оптимальным значениям количественные критерии Мгл. и Мс. Рекомендованы к утилизации в производстве ШПЦ отвалы доменных 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).

3.3 Гидравлическая активность доменных шлаков

Гидравлическая активность доменных шлаков является важным фактором, определяющим целесообразность их утилизации в производстве ШПЦ. Гидравлическая активность определена по количеству поглощенной извести СаО [170]. Измельченную навеску шлака (10 г) выдерживали в 300 мл 5,83 %-ого раствора СаО с плотностью 1,0 г/см³. Концентрация СаО контролировалась во времени в процессе взаимодействия с образцами шлака титриметрическим методом 1 Н раствором НСl.

С целью определения содержания в шлаках несвязанной СаО получены водные вытяжки на основе дистиллированной воды (рН=6,5) и измельченных доменных шлаков при соотношении «шлак : вода» = 10 г : 300 мл, выдерживание в течение 3 суток. Концентрация СаО в вытяжках определена титриметрическим методом 1 Н раствором НСl.

Экспериментальные результаты по определению гидравлической активности доменных шлаков по поглощению СаО представлены в таблице 3.11 (столбцы 4-7). Образцы отвалных доменных шлаков АМК, «Запорожсталь», ММК проявляют высокую гидравлическую активность, поглощение СаО увеличивается во времени. Наиболее эффективно поглощение СаО шлаком ММК. Для отвального и гранулированного шлака «АрселорМиттал» и отвального шлака ДМК наблюдается обратный процесс выщелачивания СаО из твердой фазы. Причем растворение СаО из отвального доменного шлака «АрселорМиттал» наблюдается на протяжении всего времени контакта шлаков с раствором. Гранулированный шлак «АрселорМиттал» и отвальный шлак ДМК в течение 3-х 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 [81]. Гидролиз некоторых минералов приводит к отщеплению и выделению Са(ОН)₂ на определенных этапах взаимодействия молотых шлаков с водой и щелочными растворами [81]. По данным рентгенофазового анализа фракция >10 мм гранулированного доменного шлака «АрселорМиттал» содержит 10 % СаS, подвергающегося гидролизу с выделением Са(ОН)₂; частично подвергается гидролизу растворенная доля минерала СаСО₃ (19 %).

Содержание несвязанной СаО в шлаках определено при анализе водных вытяжек из шлаков. Согласно результатам, представленным в таблице 3.11 (9 столбец), 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. 3.11, 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 Мо, так как при расчете Мо учитывается СаО, входящая в минералы шлака кристаллического и аморфного состояния. Расчет Мо (таблицы 3.5-3.10), проведенный по оксидным составам на основе данных микрорентгеновского анализа, дает следующий ряд увеличения значения Мо фракций шлаков:

«АрселорМиттал», отвальн. (1,33) < ДМК (1,69) <
< «Запорожсталь» (1,99) < ММК (2,75) < АМК (≈3,9) ≈
≈ «АрселорМиттал», гранулир. (Мо ≈4,0).

Таблица 3.11

Гидравлическая активность доменных шлаков по поглощению СаО и содержание несвязанной СаО

№	Шлак	Массовая доля гидравлически активных минералов в шлаке, %	Величина поглощения СаО (мг/г) при времени контакта доменных шлаков с раствором Са(ОН) ₂ , сут.				рН водной вытяжки из шлаков	Содержание СаО в шлаках, определенное по растворению в воде, мг/г
			3	7	14	30		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
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

Ряд Мо 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.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что 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)₂ воздействует на стекловидную часть шлака как щелочной возбудитель.

3.4 Оценка возможности распада шлаков и его влияние на утилизацию шлаков в виде строительных материалов

Распад шлаков начинается в процессе их охлаждения и завершается в отвалах в течение 2-3 месяцев. Распад минералов может быть опасным в некоторых случаях использования шлаков в производстве строительных материалов. Нежелательна вероятность распада шлаков, если планируется их использование как шлаковых щебней, каменного литья, так как все виды распада уменьшают прочность материала. Различают следующие виды распада шлаков: силикатный, железистый, марганцевый, известковый и магнезиальный.

Силикатный распад является следствием полиморфного превращения β -2СаО-SiO₂ в γ -2СаО-SiO₂ при температуре ниже 525 °С, сопровождающегося увеличением объема на ≈ 10 % и образованием «доменной муки». Предотвратить силикатный распад можно быстрым охлаждением и грануляцией шлаков.

Железистый и марганцевый распады вызываются увеличением объема при взаимодействии сульфидов железа или марганца с водой и образованием гидроксидов. Рассыпание шлаков возможно в результате гидратации свободных СаО и MgO (известковый и магнезиальный распады).

Оценить устойчивость шлаков к распадам можно по ряду признаков. Например, шлаки, пролежавшие в отвалах длительное время и не имеющие признаков распада, считаются устойчивыми. Таким образом, одним из факторов устойчивости шлаков является время хранения в отвалах без признаков распада.

Модуль осовности самораспадающихся шлаков близок двум. Стекловидная фаза в них не образуется даже при резком охлаждении.

Минералогический состав шлаков также является показателем их устойчивости. Согласно монографии В. В. Лапина [148] силикатному распаду подвержены шлаки с содержанием минерала $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ не менее 35 %. Для изученных шлаков нельзя предположить вероятность протекания силикатного распада, согласно их минералогическому составу. Наивысшая массовая доля $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ зарегистрирована для отвального доменного шлака «АрселорМиттал», но она все же меньше указанного предела и равна 33,6 % (сумма массовых долей минералов бредигита и ларнита).

Массовый вклад отдельных оксидов также может свидетельствовать о вероятности определенного распада шлака. Предварительную оценку устойчивости структуры доменного шлака проводят по содержанию CaO , которое должно отвечать условию [79]: $\text{CaO} \leq 0,92\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,2\text{MgO}$. Все изученные шлаки, за исключением фракции 1,25-2,5 мм гранулированного шлака «АрселорМиттал», не отвечают этому соотношению, то есть не могут применяться в качестве каменных материалов.

Согласно работе [167] силикатный распад шлаков наблюдается при $\text{CaO} > 44-46$ %. Однако, в шлаковых отвалах Приднепровья встречаются вполне устойчивые доменные шлаки, содержащие значительный процент основных оксидов. Их устойчивость подтверждается длительным пребыванием в камневидном состоянии. Изученные шлаки, за исключением отвального доменного шлака «Запорожсталь», характеризуются массовым вкладом CaO выше указанного предела. Данный критерий отмечает возможность протекания силикатного распада практически для всех исследованных отвальных доменных шлаков. Однако внешний вид шлаков – камневидные обломки опровергает наличие ортосиликата кальция в γ -модификации (сероватый порошок), что подтверждают и результаты рентгенофазового анализа. Дело в том, что, пролежав в отвале примерно полгода, шлак может переходить в камневидное состояние. Рассыпавшийся шлак первоначально покрывается твердой коркой толщиной 10-15 см, под которой находится рыхлый гидравлически активный шлак. В состав шлаков входят переходные элементы: титан, хром, железо, ванадий и др. (для исследованных шлаков Ti и Fe). Эти элементы не образуют собственных минералов, а входят в состав ортосиликатов кальция, замещая некоторые атомы

кальция в кристаллической решетке. В результате образуются так называемые твердые растворы, стабилизирующие β -форму [171].

Железистому распаду подвержены шлаки, содержащие более 3 % FeO и 1 % сульфидной серы. По содержанию оксидов железа, марганца и сульфидной серы ни один из изученных шлаков не соответствует условиям протекания железистого и марганцевого распадов.

Таким образом, исследованные отвальные шлаки характеризуются соотношением оксидов элементов, которое обеспечивает протекание силикатного распада. Поэтому нежелательно их использование в качестве твердых минеральных наполнителей бетона, шлакового щебня, каменного литья и во всех других случаях, когда требуется высокая прочность материала. Однако изученные отвальные шлаки можно рекомендовать как высокодисперсные добавки при изготовлении вяжущих веществ наравне с гранулированным шлаком, что ранее отмечалось в работе [148].

3.5 Выводы

– Теоретически и экспериментально обоснованы принципы определения явной и скрытой химической, сорбционной и гидравлической активности соединений доменных шлаков, обуславливающие направления их практического использования как ценного техногенного сырья. Выявлены основные качественные и количественные критерии практической утилизации шлаков в производстве вяжущих материалов: соотношение оксидов главных элементов, соответствие модульной классификации и величинам коэффициентов качества и насыщения, наличие гидравлически активных минералов, радиационная безопасность получаемого продукта.

– Показано, что обоснование практической утилизации доменных шлаков в качестве сырьевого компонента цементного производства должно опираться на оптимальные значения показателей $M_{гидр.}$, КК, КН по Ли-Паркеру и Кинду-Джангу. Соответствие оптимальным значениям критериев: M_a , $M_{гидр.}$, КН определяет направление утилизации доменных шлаков как компонентов ШПЦ.

– Выявлено, что в соответствии с оксидным, радионуклидным составом и величинами модулей отвальные доменные шлаки ДМК, «АрселорМиттал», «Запорожсталь» можно использовать без рассеивания на фракции как компонент сырьевой смеси производства портландцементного клинкера при частичной замене глинистого компонента; фракцию шлака >20 мм «Запорожсталь» – в производстве радиационно-безопасного ШПЦ.

– Рекомендованы к утилизации в качестве сырьевого компонента при производстве портландцементного клинкера гранулометрические 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 использоваться отвальный доменный шлак «АрселорМиттал».

– Как компонент ШПЦ возможно утилизировать отвальные 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).

– Соотношение оксидов элементов обеспечивает протекание силикатного распада, поэтому нежелательно использование изученных шлаков в качестве твердых минеральных наполнителей бетона, щебня, каменного литья и во всех других случаях, требующих высокой прочности материала.

4 РЕСУРСНАЯ ЦЕННОСТЬ ОТВАЛЬНЫХ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ШЛАКОЩЕЛОЧНЫХ ВЯЖУЩИХ

Утилизация отвальных доменных шлаков расширяет сырьевую базу производства строительных материалов, в том числе ШЩВ, которые по условиям твердения и водостойкости продукта относятся к гидравлическим вяжущим и получают затворением молотого гранулированного шлака растворами соединений щелочных металлов или путем совместного помола шлака с малогигроскопичными щелочными компонентами. Сырьевая база производства шлакощелочных бетонов практически неограничена за счет использования шлаков различных технологических процессов: доменных, электротермофосфорных, мартеновских, конверторных, алюмотермического производства и других видов шлаков черной и цветной металлургии [110]. Однако до сих пор немногочисленны научные данные, касающиеся использования отвальных доменных шлаков в производстве ШЩВ [171]. Учитывая дефицит гранулированных шлаков, с целью экономии последних возможно реализовать в производстве ШЩВ те шлаки, которые в настоящее время не используются в цементной промышленности. Целесообразность утилизации отвальных доменных шлаков в производстве ШЩВ может быть доказана при исследовании химических и минералогических свойств шлаков и полученных образцов ШЩВ.

4.1 Получение и испытание ШЩВ

Доменные шлаки измельчали на шаровой мельнице до удельной поверхности $S_{уд.}=2700-4950$ см²/г. Для затворения использовали воду, 20 % раствор NaOH, 42,4 % раствор метасиликата натрия $Na_2O \cdot nSiO_2$ и содощелочной плав (СЩП), представляющий водный раствор с массовыми долями (%) компонентов: 33,8 % Na_2CO_3 , 0,7 % NaOH. Выбор щелочного компонента NaOH опирается на то, что из щелочей он обуславливает более высокие показатели прочности шлаков, чем КОН [81]. Количественные показатели процесса затворения приведены в таблице 4.1. Массовая доля NaOH отвечает рекомендуемому для ШЩВ интервалу 5-15 % от массы шлака [125]. Плотность растворов щелочных компонентов (за исключением

Таблица 4.1

**Количественные показатели процесса затворения доменных шлаков
различными агентами**

Количественные показатели процесса	Отвальные доменные шлаки металлургических комбинатов					
	ДМК	«АрселорМиттал»		«Запорож-сталь»	ММК	АМК
		гранулир.	отвальн.			
Компонент затворения	Вода					
Водо-вяжущее отношение (В/В)	0,25	0,24	0,24	0,25	0,25	0,26
Щелочной компонент затворения	20 % раствор NaOH ($\rho=1,175 \text{ г/см}^3$)					
Массовая доля (%) NaOH от массы шлака / сухого вещества Na ₂ O	6,11 / 4,74	6,58 / 5,1	6,58 / 5,1	7,29 / 5,65	6,58 / 5,1	7,05 / 5,46
В/В	0,31	0,33	0,33	0,36	0,33	0,35
Щелочной компонент затворения	СЦП ($\rho=1,185 \text{ г/см}^3$)					
В/В	0,31	0,33	0,33	0,37	0,33	0,36
Щелочной компонент затворения	42,4 % раствор метасиликата натрия Na ₂ O·nSiO ₂ ($\rho=1,32 \text{ г/см}^3$)					
В/В	0,28	0,31	0,28	0,31	0,31	0,28

раствора метасиликата натрия) соответствует оптимальному интервалу $\rho=1,15-1,20 \text{ г/см}^3$ [125].

Определение консистенции вяжущего теста проводили методом расплыва стандартного конуса на вибростоле. Длительность вибрации 20 с. После ее окончания замеряли диаметр основания конуса в двух взаимно-перпендикулярных направлениях. При отклонении диаметра конуса от установленного 170 ± 5 мм варьировали количество раствора в вяжущем тесте. Растворошлаковое отношение, полученное при достижении расплыва конуса 170 ± 5 мм, используют при дальнейших испытаниях [173].

Из вяжущего теста формовали кубики $2\times 2\times 2 \text{ см}^3$ и уплотняли на лабораторном вибростоле с частотой 3000 кол./мин. Твердение проведено в камере тепловлажностной обработки в интервале

температур 80-85 °С. Прочность образцов ШЩВ определяли на прессе марки Р-5 с тремя шкалами чувствительности, кН: 0-10; 0-25; 0-50. Скорость прессования 3 мм/мин.

4.2 Характеристики доменных шлаков, используемых для получения ШЩВ

Согласно основным качественным и количественным критериям практической утилизации отвальных доменных шлаков в производстве вяжущих материалов: соотношению оксидов главных элементов, соответствию требованиям модульной классификации и величинам коэффициентов качества и насыщения, наличию гидравлически активных минералов, экспериментально определенной гидравлической активности, радиационной безопасности получаемого продукта, исследуемые доменные шлаки и их отдельные фракции можно считать перспективными для получения ШЩВ. Для утилизации как компоненты ШЩВ были рекомендованы [173, 174] отвальные 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).

Основные количественные показатели состава доменных шлаков, влияющие на их выбор в качестве компонента ШЩВ, и рекомендуемые интервалы значений показателей приведены в таблице 4.2. Наиболее целесообразно использовать основные шлаки ($M_o > 1$) [125]. В этом случае независимо от условий твердения ШЩВ может использоваться щелочной компонент любой группы: NaOH (I группа), СЩП (II группа) и метасиликат натрия (III группа). Все выбранные шлаки и фракции соответствуют этому критерию.

Согласно модулю активности M_a все выбранные образцы шлаков относятся к активным. По соотношению оксидов $\frac{CaO}{SiO_2}$ практически во всех шлаках превышен рекомендуемый интервал 0,5-2,0 за исключением средней пробы шлака ДМК и фракции >20 мм «Запорожсталь». Однако при использовании средних проб шлаков ММК и «Запорожсталь» величина отношения $\frac{CaO}{SiO_2}$ несколько уменьшается. При этом M_a и M_o не выходят за пределы

Таблица 4.2

Характеристики ШЩВ и фракций доменных шлаков, используемых для их получения

№	Шлаки					ШЩВ	
	Металлургич. комбинат, фракция, мм	$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} = 0,5-2,0$ [125]	$\text{Ma} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} =$ $= 0,1-0,6$ [125]	Мо	$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Na}_2\text{O}}$ (Na_2O щелочного компонента)	$\text{Ma} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} = 0,5-0,85$ [125] при твердении	
						в 20 % растворе NaOH	в воде
1	ДМК, средняя проба	1,79	0,12	1,69	$\frac{3,79}{4,74} = 0,80$	0,13	–
2	«АрселорМиттал», гранулир., >10 мм / средняя проба	3,67	0,15	$\frac{4,07}{2,41}$	$\frac{2,95}{5,1} = 0,58$	0,15	0,165
3	«АрселорМиттал», отвальн., средняя проба	3,14	0,12	1,33	$\frac{1,91}{5,1} = 0,37$	0,057	0,06
4	«Запорожсталь», >20 мм / средняя проба	$\frac{2,17}{1,96}$	$\frac{0,11}{0,14}$	$\frac{1,99}{1,68}$	$\frac{2,08}{5,65} = 0,37$	0,13	0,13
5	ММК, 2,5-5,0 мм / средняя проба	$\frac{3,19}{2,23}$	$\frac{0,19}{0,12}$	$\frac{2,75}{2,14}$	$\frac{3,18}{5,1} = 0,62$	0,14	–
6	АМК, >5 мм / средняя проба	3,09	0,15	$\frac{3,93}{2,33}$	$\frac{3,05}{5,46} = 0,56$	0,13	0,12

рекомендуемых оптимумов. Таким образом, согласно данным показателям для получения ШЩВ возможно использовать отвальные доменные шлаки ММК и «Запорожсталь» без рассеивания на фракции.

Отношение оксидов глинозема шлака к оксиду натрия щелочного компонента $\frac{Al_2O_3}{Na_2O} < 1$, что обеспечивает максимальную

активность цемента и свидетельствует о достаточном количестве щелочи для полной гидратации и взаимодействия с амфотерными оксидами: Al_2O_3 и Fe_2O_3 (Fe_2O_3 отсутствует в гранулированном доменном шлаке «АрселорМиттал»). Отношение приведено для указанных фракций шлаков.

Все шлаки отличаются достаточно высоким содержанием гидравлически активных минералов: бредигита, окерманита, псевдоволластонита, что указано в таблице 3.11. Экспериментально подтверждена гидравлическая активность исследуемых фракций шлаков.

4.3 Шлаковые и шлакощелочные вяжущие

4.3.1 Химический состав шлакощелочных вяжущих

Количественные характеристики ШЩВ практически отсутствуют. Приведенный в таблице 4.2 модуль активности Ma [125] характеризует водостойкость чистых щелочных вяжущих, описываемых системой оксидов $R_2O - Al_2O_3 - SiO_2$. Поэтому несоответствие полученных ШЩВ оптимальному интервалу $Ma=0,5-0,85$ не является критичным.

Для подтверждения взаимодействия минералов шлаков с агентами затворения (вода и 20 % раствор $NaOH$) с образованием водостойких продуктов твердения определен минералогический состав полученных образцов шлаковых вяжущих (ШВ) (таблица 4.3). Несмотря на большое время экспозиции, линии дифрактограмм (рис. 40А-51А Приложения) имеют небольшую интенсивность, явно не соответствующую времени измерений, что может быть обусловлено низкой степенью кристаллизации минералов ШВ. В таблице 4.3 приведены массовые доли идентифицированных минералов. Ввиду большого числа фаз в каждом образце их микроструктурные характеристики не определены. Далее рассмотрены особенности

Таблица 4.3

Результаты рентгенофазового анализа образцов ШВ, полученных на воде и 20 %-ом растворе NaOH

Фаза / Образец шлака, агент затворения, сутки твердения	ДМК	«Арселлор Миттал» гранулир.		«Арселор Миттал» отвальн.		«Запорожсталь»		ММК		АМК		
	NaOH 90	NaOH 90	H ₂ O 90	NaOH 90	H ₂ O 90	NaOH 90	H ₂ O 90	NaOH 90	NaOH 28	NaOH 90	NaOH 28	H ₂ O 90
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Геленит Ca ₂ Al(Al,Si) ₂ O ₇	35,0	4,2	7,2		1,5	17,8	30,7	30,5	37,5	29,7	24,5	27,0
Псевдоволластонит CaSiO ₃	15,0	3,1	3,9			9,7	10,0	12,1	12,0	11,9	11,2	11,5
Ранкинит Ca ₃ Si ₂ O ₇	14,2	7,3	6,0	10,3	10,0	22,9	22,5	12,4	11,4	16,7	10,9	16,4
Бредигит Ca ₁₄ Mg ₂ (SiO ₄) ₈	19,3	5,2	9,6	16,0	2,8	3,6	4,1	15,1	9,2	7,4	6,7	10,7
Окерманит Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	9,1	6,8	6,3			10,1	7,6	6,7	6,6	9,0	9,1	11,2
*Кальцит CaCO ₃	7,5	7,5	8,4		7,7							
*Микроклин KAlSi ₃ O ₈						8,6	8,5	2,1	4,2	2,1	11,5	7,3
Галит NaCl		28,0	32,1									
Ларнит β-Ca ₂ (SiO ₄)		27,0	11,1	10,1	16,1							
Кварц SiO ₂		2,4	5,4			1,2	2,8	0,27	3,0			
Параволластонит CaSiO ₃		5,3	5,9									
*Девитрит Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆		3,1	2,9									
α-Ca ₂ (SiO ₄)			1,3									
Хатрурит Ca ₃ SiO ₅				11,1	10,6							
*Гидроандрадит Ca ₃ Fe ₂ Si _{1,15} O _{4,6} (OH) _{7,4}				13,2								
*Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ (CO ₃)(H ₂ O) ₅				21,0		1,0						
Клиноэнстатит MgSiO ₃				8,1	7,7							

Продолжение таблицы 4.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Гематит Fe_2O_3				3,9	2,0							
*Фошагит $\text{Ca}_4(\text{Si}_3\text{O}_9)(\text{OH})_2$				2,4								
$\text{Ca}_2\text{Fe}_9\text{O}_{13}$				2,5	5,1							
$\text{Ca}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{33}$				1,2								
*Деллаит $\text{Ca}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)(\text{OH})_2$					15,9					2,4	1,1	5,7
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$					3,2							
*Рихтерит $\text{K}_{0,954}(\text{Ca}_{1,02}\text{Na}_{0,98})\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$					8,1							
Майенит $(\text{CaO})_{12}(\text{Al}_2\text{O}_3)_7$					0,6							
*Фторапофиллит $\text{KCa}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{F}(\text{H}_2\text{O})_8$					2,0							
Сребродольскит $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$					4,8							
*Везувианит $\text{Ca}_{19,06}(\text{Al}_{8,82}\text{Mg}_{2,71}\text{Fe}_{1,45}\text{Ti}_{0,16})(\text{SiO}_4)_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_4\text{O}(\text{OH})((\text{OH})_{6,56}\text{F}_{1,44})$					1,8							
*Киллалаит $\text{Ca}_{6,43}\text{Si}_4\text{O}_{16}\text{H}_{3,17}$						12,1	7,2	9,0	11,0	7,1	11,9	5,3
Хайбонит $\text{Al}_6\text{CaFe}_6\text{O}_{19}$						5,0	1,6			1,5		1,2
*Донпикорит $(\text{Mn},\text{Mg})\text{MgSi}_2\text{O}_6$						2,8						
*Доломит $\text{Ca}(\text{Ca}_{0,13}\text{Mg}_{0,87})(\text{CO}_3)_2$						5,2	2,8	0,8	1,2	1,8		2,1

Продолжение таблицы 4.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
*Жисмондин $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})_4$							2,2					
*Пирсонит $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$								9,5	2,2	8,9	5,8	
*Мусковит $\text{K}_{0,94}\text{Na}_{0,06}\text{Al}_{1,83}\text{Fe}_{0,17}\text{Mg}_{0,03}$ $(\text{Al}_{0,91}\text{Si}_{3,09}$ $\text{O}_{10})(\text{OH})_{1,65}\text{O}_{0,12}\text{F}_{0,23}$								1,6	1,7	1,4	3,7	1,8
*Пектолит $\text{HNaCa}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)$											3,5	
*Продукты твердения ШЦВ / алюмосиликаты Ca и Mg и проч.	7,5 / 92,5	10,6 без NaCl (14,7/ 85,3)	11,3 (16,6/ 83,4)	36,6 / 63,4	35,5 / 64,5	29,7 / 70,3	20,7 / 79,3	23,0 / 77	20,3 / 79,7	23,7 / 76,3	37,5 / 62,5	22,2 / 77,8

минералогического состава образцов ШВ в зависимости от вида используемого доменного шлака.

Образец ШЩВ на основе шлака ДМК представлен в единственном экземпляре при затворении шлака 20 % раствором NaOH. ШЩВ содержит минералы, типичные для доменных шлаков. Если учесть низкую степень кристаллизации продуктов твердения, можно допустить присутствие новообразований в аморфном состоянии. По сравнению с исходным шлаком (таблица 2.4) в ШЩВ повышено содержание геленита, ранкинита, окерманита и бредигита, что может быть вызвано как переходом соединений из аморфного состояния в кристаллическое, так и образованием данных минералов из низкоосновных силикатов Са.

Образцы ШВ на основе гранулированного шлака «АрселорМиттал» содержат привнесенный хлорид натрия. Данное соединение не является минералом шлаков, так как при температуре доменного процесса должно было выкипеть. По сравнению с исходным шлаком (таблица 2.6) в ШВ повышено содержание псевдоволластонита. В образцах ШВ наблюдается образование цементных фаз, к которым относятся ларнит, $\alpha\text{-Ca}_2(\text{SiO}_4)$ и параволластонит (рис. 52А Приложения). Наличие натрийсодержащей фазы девитрита (рис. 53А Приложения) в обоих образцах ШВ свидетельствует об участии в его образовании щелочного агента.

Образцы ШВ на основе отвального шлака «АрселорМиттал» дают наименее интенсивные рентгенограммы, что свидетельствует о низкой степени кристаллизации минералов. Содержание бредигита в ШВ увеличивается по сравнению с исходным шлаком (таблица 2.6). Отсутствуют исходные минералы шлака псевдоволластонит и окерманит, понижено содержание геленита и ранкинита. Образцы ШВ характеризуются наибольшей степенью превращений по сравнению с исходным шлаком. В зависимости от природы агента затворения зарегистрированы новые фазы: цементные, гидроксид- и натрийсодержащие, причем последние отсутствуют при использовании щелочного агента. Вследствие значительного содержания железа в данном отвальном доменном шлаке в ШВ наблюдается образование гематита (рис. 54А Приложения) и кальцийферратных соединений, также образуются фазы с высоким содержанием кальция: ларнит, хатрурит (рис. 55 А Приложения),

фошагит (рис. 56 А Приложения) и деллаит. Шлак является перспективным для получения цементных фаз.

Образцы ШВ на основе шлаков «Запорожсталь», ММК и АМК сходны. Обнаружены исходные шлаковые минералы, что, скорее всего, свидетельствует о необходимости более длительного твердения. В ШВ повышены массовые доли минералов окерманита и ранкинита (использование шлака «Запорожсталь» (таблица 2.1)), бредигита и псевдоволластонита (шлак ММК (таблица 2.2)), ранкинита и бредигита (шлак АМК (таблица 2.5)). В образцах ШВ найдены минералы, являющиеся продуктами гидратационного твердения. Например, во всех образцах ШВ обнаружен киллалаит (рис. 57А Приложения), содержание которого больше в образцах, изготовленных с использованием щелочи. Образование деллаита в присутствии шлака АМК протекает эффективнее при затворении водой. В ШЩВ, приготовленных на основе щелочи и шлаков ММК и АМК, в заметных количествах образуется натрийсодержащая фаза пирсонит (рис. 58А Приложения). В незначительных количествах присутствует мусковит как продукт твердения различных ШЩВ. Мусковит образуется при твердении щелочных цементов на основе гидрослюд и щелочи в условиях пропаривания [125].

4.3.2. Твердение шлаковых и шлакощелочных вяжущих

Состав новообразований, возникающих при взаимодействии соединений отвальных доменных шлаков с водой и щелочным раствором и определяющих свойства отвердевшего цементного камня, представлен минералами различного происхождения: алюмосиликатами Са и Mg, карбонатными соединениями и натрийсодержащими фазами – продуктами гидратационного твердения. Многие из обнаруженных минералов ранее не были зарегистрированы при твердении ШЩВ. Согласно [125] твердение шлакоцементных комбинаций приводит к образованию низкоосновных гидросиликатов кальция группы CSH, низкоосновных кальциевых силикатов тоберморитовой группы, гидрогранатов, гидроалюмосиликатов натрия (при использовании соды и натриевого жидкого стекла) и карбонатов Са и Mg. Подобные образования не зарегистрированы в полученных образцах ШВ за исключением карбонатных фаз, донпикорита, микроклина, деллаита как конечного продукта гидратации тоберморита. Карбонаты, представленные

кальцитом (рис. 59А Приложения), доломитом (рис. 60А), пирсонитом и $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5$ (рис. 61А), скорее всего, являются продуктами перерождения части гидросиликатных новообразований под действием углекислого газа, что приводит к уплотнению структуры и повышению прочности отвердевшего материала.

Соотношение между продуктами твердения, характерными для ШЩВ (натрийсодержащие фазы, продукты гидратационного твердения, карбонаты, донпикорит и микроклин), и безводными алюмосиликатами Са и Mg, характерными для портландцементного клинкера, приведенное в последней строке таблицы 4.3, свидетельствует об одновременной реализации контактно-конденсационного и гидратационного механизмов твердения ШЩВ. Щелочные агенты при этом выполняют две роли: участвуют в реакциях гидратации и активируют минералы шлаков. В последнем случае щелочь разрушает коллоидную пленку кремниевой кислоты на зернах шлака, облегчает диффузию воды внутрь зерен и ускоряет процессы гидратации и твердения шлака. При выполнении щелочью активирующей роли возможно облегчение реализации контактно-конденсационного механизма твердения шлаковых минералов.

Контактно-конденсационный механизм твердения ШЩВ. Образование безводных алюмосиликатов Са и Mg является результатом контактно-конденсационного взаимодействия диспергированных частиц шлаков, состоящих из дегидратированных минералов. Способность силикатных дисперсий конденсироваться в водостойкие тела при прессовании увеличивается с ростом степени аморфизации вещества [125]. Контактно-конденсационное твердение ШЩВ осуществляется прессованием, без термической обработки.

Контактно-конденсационный механизм твердения ШЩВ четко проявляется для некоторых шлаков, что определяется по увеличению содержания высокоосновных силикатов Са в ШЩВ по сравнению с их содержанием в самих шлаках. На 90 сутки твердения ШЩВ с NaOH зарегистрировано существенное увеличение содержания: ранкинита и окерманита при использовании шлаков ДМК и «Запорожсталь»; бредигита – шлаков ДМК, ММК и гранулированного шлака «АрселорМиттал». Появляются новые высокоосновные минералы: ларнит (шлак «АрселорМиттал» гранулированный); хатрурит, гидроандрадит (рис. 62А Приложения), фошагит и $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5$ («АрселорМиттал» отвальный);

деллаит (шлак АМК); киллалаит (шлаки «Запорожсталь», ММК и АМК).

При твердении шлаков в композициях на основе воды и NaOH содержание образующихся кальциевых силикатов возрастает в ряду:



причем минералы CS отсутствуют при использовании отвального шлака «АрселорМиттал».

Образующийся β -C₂S является соединением островной структуры, в котором анионы SiO₄⁴⁻ находятся в изолированном состоянии, обладающем значительной способностью к контактному твердению. Шлаки можно расположить в ряд увеличения содержания β -C₂S, который косвенно характеризует их способность твердеть по контактно-конденсационному механизму:

«Запорожсталь» < «АрселорМиттал» (гранулир.) < АМК <
< ММК < ДМК < «АрселорМиттал» (отвальный).

Образование безводных образований обуславливает специальные свойства цементов, в частности, жаростойкость. Таким образом, предварительное определение минералогического состава шлаков и их фракций дает возможность управлять свойствами ШЩВ.

Гидратационный механизм твердения ШЩВ проявляется у шлакощелочных смесей наряду со способностью к контактному твердению. Щелочной агент при этом выполняет две роли: реагирование с минералами шлаков и их активация. Наименьшую активность в процессах затворения проявил отвальный шлак ДМК. Продукты твердения ШЩВ на 92,5 % состоят из алюмосиликатов Са и Mg.

Присутствие минералов гидратационного твердения (гидроандрадит, фошагит, киллалаит, донпикорит, везувианит (рис. 63А Приложения), деллаит, жисмондин (рис. 64А), фторапофиллит (рис. 65А), Ca₄Al₂(OH)₁₂(CO₃)(H₂O)₅) и отсутствие натрийсодержащих минералов свидетельствует только об активации исходных соединений шлаков щелочью. Последующие реакции гидролиза и гидратации минералов протекают при участии воды. Подобная ситуация характерна для отвальных доменных шлаков «Запорожсталь» и «АрселорМиттал». В последнем случае массовая доля продуктов гидратационного твердения и карбонатов наибольшая

из всех шлаков – 36,6 %. Некоторые минералы гидратационного твердения первоначально образовались по контактно-конденсационному механизму твердения (гидроандрадит, фошагит, киллалаит и $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5$), после чего вступили в реакции с водой.

Реагирование со щелочью приводит к образованию натрийсодержащих минералов: девитрита, пирсонита, мусковита, пектолита. Некоторые из перечисленных соединений образовались при использовании шлаков: гранулированного «АрселорМиттал» и отвального ММК. Для гранулированного шлака «АрселорМиттал» также приведено содержание фаз твердения без учета привнесенного NaCl.

Шлак АМК подвергался как активированию щелочью, так и взаимодействовал с ней. Наибольший выход продуктов твердения ШЩВ наблюдался на 28 сутки – 37,5 %. Для данного ШЩВ зарегистрированы фазовые превращения гидроалюмосиликатов Ca, Na и K в безводные, протекающие во времени, что приводит к повышению жаростойкости ШЩЦ. При длительном твердении уменьшаются массовые доли киллалаита, мусковита и пектолита, суммарное содержание указанных гидроалюмосиликатов: 28 сут. – 26 %; 90 сут. – 19,8 %.

Таким образом, наличие в составе новообразований щелочных гидроалюмосиликатов подтверждает то, что NaOH является активным структурообразующим компонентом цементов. Суммарное содержание продуктов реагирования со щелочью дает возможность расположить доменные шлаки в ряд увеличения их реакционной способности со щелочью:

ДМК < «АрселорМиттал» (гранулир.) < ММК < АМК <
< «Запорожстаь» < «АрселорМиттал» (отвальный).

Необходимо отметить, что отвальный доменный шлак «АрселорМиттал» активно участвует в двух механизмах твердения.

Определенный вклад в протекание реакций взаимопревращения минералов шлаков вносит гидравлическая активность изначальных минералов шлаков (таблица 3.11). Она высока у отвальных шлаков «АрселорМиттал», АМК, «Запорожсталь» и ММК. В последнем случае по данным петрографических исследований [175] доля гидравлически активных минералов колеблется в интервале 58-72 %.

Дополнительное повышение гидравлической активности шлаков обусловлено присутствием ольдгамита CaS, при гидролизе которого



отщепляется известь Ca(OH)₂, действующая на стекловидную часть шлака как щелочной возбудитель (сульфидное возбуждение) [81].

Свободная Na₂O в образцах ШЩВ может быть продуктом гидролиза минералов шлаков, подобно тому как Ca(OH)₂ выделяется при твердении портландцемента.

4.4 ШЩВ со СЩП и метасиликатом натрия как щелочными компонентами

4.4.1. Химический состав ШЩВ

Получены ШЩВ со щелочными компонентами затворения СЩП и метасиликатом натрия на основе отвальных шлаков ММК и «АрселорМиттал». Результаты рентгенофазового анализа ШЩВ приведены в таблице 4.4. Несмотря на большое время экспозиции, линии на всех дифрактограммах (рис. 66А-71А Приложения) имеют небольшую интенсивность, что может быть обусловлено неполной кристаллизацией образцов. 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 таблице 2 величин в 2-3 раза превосходит стандартные отклонения.

Количество фаз в образцах больше, чем указано в таблице 4.4, а учет всех фаз невозможен ввиду ограничений на число уточняемых фаз в программе и отсутствия структурных данных по новым фазам, содержащимся в этих образцах. Ввиду большого числа минералов в каждом образце микроструктурные характеристики фаз определить не удалось.

Образцы ШЩВ с щелочным компонентом СЩП на основе отвальных шлаков «АрселорМиттал» и ММК существенно

Таблица 4.4

Результаты рентгенофазового анализа образцов ШВ, полученных на СЦП и метасиликате натрия

Фаза / Образец шлака, агент затворения, сутки твердения	отвальный шлак «АрселорМиттал»			отвальный шлак ММК		
	СЦП		метасиликат натрия	СЦП		метасиликат натрия
	28	90	28	28	90	28
1	2	3	4	5	6	7
Ларнит β - $\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$	14,4(8)	17,2(1)	13,5(9)			
Ранкинит $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$	9,6(1)	10,3(9)	7,9(1)	14,0(4)	13,6(3)	15,1(3)
Хатрурит Ca_3SiO_5	11,6(4)	12,2(5)	13,4(5)			
*Деллаит $\text{Ca}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)(\text{OH})_2$	7,1(8)	6,1(9)	16,3(1)			
Наколит NaHCO_3	2,6(6)					
*Гидрокалюмит $\text{Ca}_8\text{Al}_4(\text{OH})_{24}(\text{CO}_3)\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_{1,6}(\text{H}_2\text{O})_8$	16,6(7)	11,0(7)	4,0(5)			
*Кальцит CaCO_3	8,0(5)	5,9(4)	6,8(6)	7,3(2)	6,51(19)	3,1(2)
*Рихтерит $\text{K}_{0,954}(\text{Ca}_{1,02}\text{Na}_{0,98})\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	8,6(4)	11,8(5)	10,0(5)			
*Нортупит $\text{Na}_3\text{Mg}(\text{CO}_3)_2\text{Cl}$	1,6(4)	4,2(6)				
Клиноэнстатит MgSiO_3	4,7(6)	5,6(1)	8,8(7)			
Гематит Fe_2O_3	2,3(3)	2,5(3)	3,6(6)			
$\text{Ca}_2\text{Fe}_9\text{O}_{13}$	4,7(5)	4,5(7)	3,6(5)			
*Фторапофиллит $\text{KCa}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{F}(\text{H}_2\text{O})_8$	4,3(5)	6,1(6)				
*Доусонит $\text{NaAl}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$	4,0(4)	2,9(4)				
Геленит $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7$				37,8(6)	37,3(6)	46,1(6)
Псевдоволластонит CaSiO_3			2,8(4)	10,5(2)	9,9(2)	11,2(2)

Продолжение таблицы 4.4

1	2	3	4	5	6	7
Бредигит $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$			1,4(4)	10,5(3)	7,9(2)	8,8(2)
Кварц SiO_2				4,68(12)	3,35(11)	3,58(10)
Окерманит $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$				5,7(4)	6,7(4)	5,8(4)
*Катоит $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$				0,20(4)	0,35(8)	
*Киллалаит $\text{Ca}_{6,43}\text{Si}_4\text{O}_{16}\text{H}_{3,17}$				2,9(4)	4,4(3)	
*Мусковит $\text{K}_{0,94}\text{Na}_{0,06}\text{Al}_{1,83}\text{Fe}_{0,17}\text{Mg}_{0,03}(\text{Al}_{0,91}\text{Si}_{3,09}\text{O}_{10})$ $(\text{OH})_{1,65}\text{O}_{0,12}\text{F}_{0,23}$				0,23(5)	0,53(14)	1,22(9)
* $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$				1,7(2)	2,69(17)	2,6(3)
*Стеллерит $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$				0,38(12)	0,65(13)	
*Гейлюссит $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$				4,1(3)	4,2(3)	
Параволластонит CaSiO_3			4,3(5)			
Сребродольскит $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$			2,2(3)			
Ферросилит-III FeSiO_3			2,2(6)			
Кальцио-оливин $\gamma\text{-Ca}_2(\text{SiO}_4)$						2,5(2)
*Микроклин KAlSi_3O_8					2,86(17)	
*Продукты твердения ШЩВ / алюмосиликаты Ca и Mg и проч.	50,2 / 49,8	48,0 / 52,0	37,1 / 62,9	16,8 / 83,2	22,2 / 77,8	7,0 / 93,0

отличаются друг от друга по минералогическому составу. Образцы ШЩВ на основе отвального шлака «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, якобит и микроклин. Вместо сребродольскита $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ зарегистрирована другая кальциферратная фаза $\text{Ca}_2\text{Fe}_9\text{O}_{13}$.

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 и микроклин. Содержание двух последних фаз в ШЩВ ниже по сравнению со шлаком. Претерпели превращение и отсутствуют в составе ШЩВ энстатит, иллит, фторapatит. В ШЩВ образовались новые фазы: 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 гидроксид-содержащие фазы (табл. 4.4).

Образцы ШЩВ с щелочным компонентом метасиликатом натрия. Образцы ШЩВ на основе шлака «АрселорМиттал» по составу подобны ранее исследованным образцам шлака, хотя имеются некоторые отличия: уменьшается содержание ларнита, брегидита и ранкинита, вместо этого появляются новые кальцийсиликатные фазы: хатрурит, деллаит (C_3S), параволластонит и псевдоволластонит (CS). В образцах ШЩВ наблюдается образование новых карбонатных и гидроксидсодержащих фаз: кальцита и гидрокальюмита, а также железосодержащих фаз.

Из таблицы 4.4 видно, что наиболее существенное отличие при обработке шлака «АрселорМиттал» метасиликатом натрия по сравнению со СЩП состоит в том, что в нем заметно больше содержание деллаита и отсутствуют примесные карбонатные и гидроксид-содержащие фазы, а содержание некоторых из них, например, гидрокальюмита – заметно уменьшается. При этом наблюдается появление других примесных фаз – параволластонита, псевдоволластонита, сребродольскита и др. Как и образцы ШЩВ на основе шлака «АрселорМиттал» и СЩП данные ШЩВ характеризуются наибольшей степенью превращения по сравнению с

исходными шлаками и, видимо, являются довольно перспективными для получения на их основе цементирующих составов.

Образец ШЩВ на основе метасиликата натрия и отвального доменного шлака ММК по содержанию основных минералов отличается от самого шлака ММК, а именно: повышено содержание калицийсиликатных фаз бредигита, геленита, ранкинита, псевдоволластонита и кальцио-оливина (фаза, присущая только ШЩВ); понижено содержание кварца, окерманита и мусковита. В незначительном количестве в ШЩВ появляется кальцит.

ШЩВ на основе метасиликата натрия и шлака ММК существенно отличается от образцов ШЩВ с использованием шлака «АрселорМиттал». Данное ШЩВ выявляет заметные отличия от ШЩВ на основе СЦП, прежде всего, по увеличению содержания геленита, уменьшению количества кальцита, отсутствию карбонатных и гидроксид-содержащих фаз, образующихся при обработке СЦП.

4.4.2. Твердение ШЩВ

Обнаруженные в ШЩВ минералы можно разделить на два вида: продукты взаимодействия исходных минералов шлака со щелочными компонентами или углекислым газом воздуха и цементные фазы, характерные для доменных шлаков. В ШЩВ отмечено присутствие цементных калиций-содержащих фаз: ранкинита, хатрурита, деллаита. Во времени увеличивается содержание ларнита, ранкинита и хатрурита.

Натрий- и карбонат-содержащие фазы ШЩВ (рихтерит, нортупит (рис. 72А Приложения), катоит, доусонит, стеллерит, гейлюссит, гидрокалюмит (рис. 73А) и $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$) отсутствовали в случае затворения шлаков щелочью. Минералы, присущие только ШЩВ, затворенным СЦП и метасиликатом натрия в таблице 4.4 выделены. Содержание рихтерита, нортупита, фторапофиллита, катоита, киллалаита, мусковита, $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$, стеллерита, гейлюссита и микролина увеличивается в процессе твердения.

По сравнению с использованием щелочного затворяющего агента 20 % раствора NaOH для ШЩВ на основе отвального шлака «АрселорМиттал» и СЦП существенно выше содержание продуктов гидратационного твердения.

Для ШЩВ на основе обоих видов шлаков характерно более высокое содержание продуктов гидратации при использовании щелочного агента СЩП. То есть в присутствии метасиликата натрия в большей мере проявляется контактно-конденсационный механизм твердения ШЩВ, по крайней мере, в первоначальный период твердения. Содержание образующихся по контактно-конденсационному механизму силикатов кальция можно расположить ряды увеличения в зависимости от использования отвальных доменных шлаков предприятий:

– ММК $CS < C_3S < C_2S$;

– «АрселорМиттал» $CS < C_2S < C_3S$,

причем минералы группы CS отсутствуют при затворении шлака «АрселорМиттал» содощелочным плавом.

Содержание продуктов гидратационного твердения выше для ШЩВ на основе отвального доменного шлака «АрселорМиттал», чем для ШЩВ на основе шлака ММК при использовании обоих щелочных компонентов. Однако во времени суммарное содержание продуктов гидратации уменьшается при использовании шлака «АрселорМиттал», для шлака ММК – противоположная тенденция.

Водные вытяжки из ШЩВ на основе СЩП имеют сильнощелочную реакцию (таблица 4.5), что обусловлено присутствием в ШЩВ несвязанной $Ca(OH)_2$, непрореагировавшей $NaOH$ и выделением щелочей при гидролизе минералов шлаков и их взаимопревращениях. Большое остаточное содержание щелочи $NaOH$ еще раз подтверждает ее роль как активатора процесса твердения ШЩВ без вхождения в состав минералов. Таким образом, суммарное количество щелочей является косвенным показателем гидратационной активности ШЩВ. Согласно результатам таблицы 4.5 ШЩВ можно расположить в ряд увеличения остаточного содержания несвязанных щелочей:

ДМК < ММК < «АрселорМиттал» (гранулир.) < АМК <

< «Запорожстаь» < «АрселорМиттал» (отвальный),

подтверждающий большую гидратационную активность отвального доменного шлака «АрселорМиттал» в шлакощелочных композициях по сравнению со шлаком ММК. Приведенная последовательность

Содержание несвязанных щелочей в ШЩВ, полученных на основе СЦП и доменных шлаков. Условия получения водной вытяжки: соотношение «ШЩВ : вода» = 10 г : 300 мл, длительность выдержки 3 суток

№	ШЩВ на основе шлаков	рН водной вытяжки из шлаков	Содержание СаО и Na ₂ 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	$3,48 \cdot 10^{-3}$

хорошо коррелирует с рядом активности шлаков по участию в реакциях гидратационного твердения ШЩВ в растворах щелочи.

Таким образом, полученные данные по минералогическому составу ШЩВ на основе СЦП и Na₂O·nSiO₂ подтверждают реализацию двух механизмов твердения вяжущих, рассмотренных выше. Отвальные шлаки «АрселорМиттал» и ММК являются перспективными для получения на их основе ШЩВ с щелочными компонентами: СЦП и Na₂O·nSiO₂.

4.4.3. Особенности поверхности образцов ШЩВ

Особенности поверхности образцы ШЩВ полученных на основе СЦП и Na₂O·nSiO₂, изучены методом растровой электронной микроскопии (рис. 4.1 и рис. 74А Приложения).

Для ШЩВ на основе СЦП (рис. 4.1 и 74А, а-г) характерна мелкористаллическая структура поверхности, наличие отдельных пор округлой формы, что характерно для ШЩВ с различными щелочными компонентами [125]. Во время твердения протекает перекристаллизация, приводящая к исчезновению мелких разрозненных кристаллов, образованию более крупных кристаллических массивов, уменьшению пористости (сравните фото а, б и в, г рис. 4.1 и 74А).

В случае использования метасиликата натрия в качестве щелочного компонента ШЩВ характеризуются большей плотностью структуры и отсутствием отдельных кристаллических групп на поверхности, на микрофотографиях видна стеклообразная фаза (рис. 4.1, д, е). Характерна трещиноватость структуры, более выраженная для ШЩВ на основе отвального шлака «АрселорМиттал».

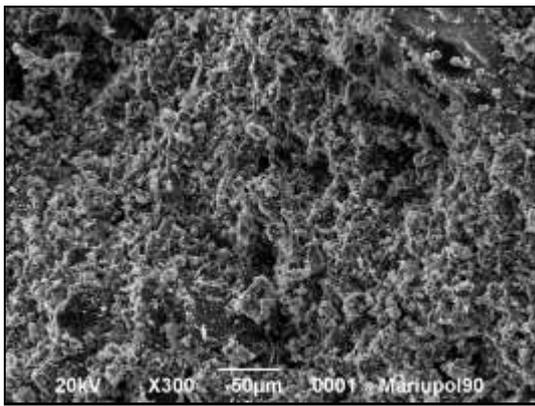
4.5 Оксидный состав ШЩВ

Оксидные составы ШЩВ (таблицы 1А и 2А Приложения), рассчитанные по минералогическому составу ШЩВ (результаты рентгенофазового анализа ШЩВ) и по элементному составу, определенному электронно-зондовым микроанализом, отличаются друг от друга, так как минералы кристаллизуются с различной скоростью. Сравнение оксидных составов кристаллической части ШЩВ и аморфной и кристаллической частей совместно позволяют оценить относительную степень аморфизации минералов ШЩВ.

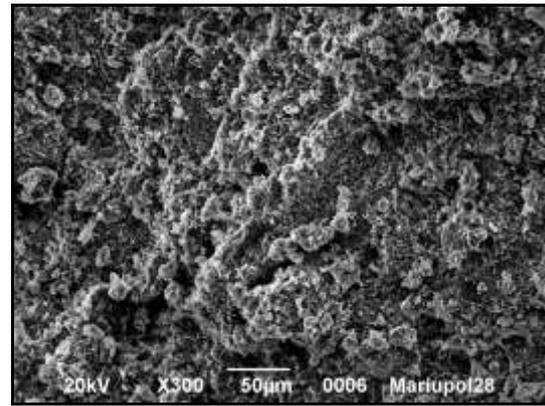
Некоторые оксиды находятся в аморфных соединениях спустя 90 суток твердения. Сравнение данных, приведенных в таблицах 1А и 2А, показывает, что для всех ШЩВ на основе отвальных шлаков, воды или щелочи NaOH отмечается превышение содержания CaO в аморфном состоянии по сравнению с кристаллическим. При использовании в качестве щелочного агента метасиликата натрия кальцийсодержащие минералы в большей степени кристаллизуются (ШЩВ на основе отвальных шлаков «АрселорМиттал» и ММК).

Алюминийсодержащие минералы находятся в кристаллическом состоянии. Исключением является ШЩВ на основе отвального шлака «АрселорМиттал» и $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, массовый вклад оксида алюминия в котором значительно выше в аморфных соединениях.

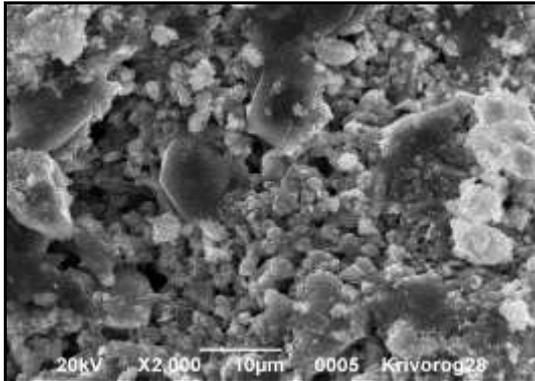
Аморфизация соединений ШЩВ прослеживается для ряда минералов. Отмечается преобладание аморфных форм натрий- и калийсодержащих минералов ШЩВ, особенно при использовании щелочного агента $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$. Также можно предположить существование аморфной формы карбонатных соединений ШЩВ. Подтверждением является высокое содержание CO_2 в результатах микрорентгеновского анализа (таблица 2А) для ШЩВ на основе метасиликата натрия (для ШЩВ на основе других щелочных агентов массовый вклад CO_2 экспериментально не определялся).



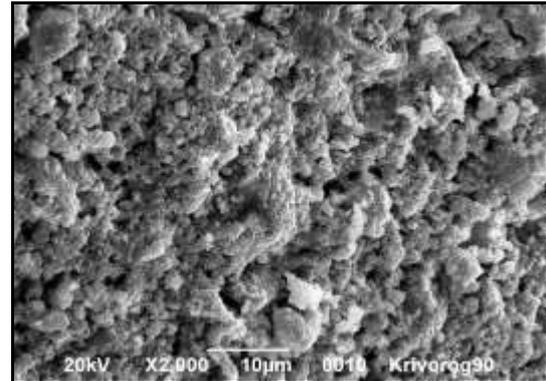
а



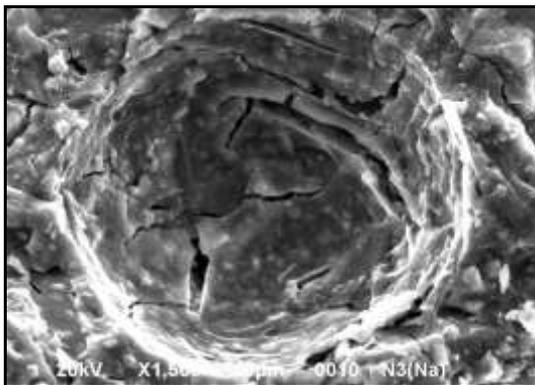
б



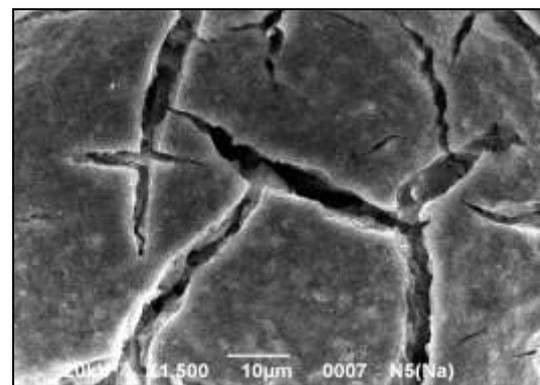
в



г



д



е

Рис. 4.1. Микрофотографии поверхности частиц ШЩВ, полученных на основе отвальных доменных шлаков ММК (а, б, д) и «АрселорМиттал» (в, г, е) и щелочных компонентов: а-г – СЩП; д, е – метасиликата натрия в периоды твердения, сут: а, в, д, е – 28; б, г – 90 при увеличениях а, б – $\times 300$; в, г – $\times 2000$; д, е – $\times 1500$

Высокий массовый вклад аморфных железосодержащих минералов зарегистрирован для ШЩВ на основе отвального шлака «АрселорМиттал» и затворяющих агентов NaOH и воды. Изменение природы щелочного агента на метасиликат натрия приводит к кристаллизации минералов железа. Данное свойство не распространяется на другие шлаки, так, например, в ШЩВ на основе отвального шлака ММК и $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ соединения железа аморфны.

Особенностью ШЩВ на основе отвального шлака «АрселорМиттал» является высокая степень аморфизации соединений Fe. Железо не входит в состав обнаруженных гидратированных минералов, поэтому повышенная химическая активность аморфных соединений железа отвечает за реализацию контактно-конденсационного механизма твердения.

Ранее показано, что один и тот же агент затворения приводит к образованию различных минералов ШЩВ в зависимости от природы исходных шлаков. Также варьирует и количество аморфных соединений. Например, при затворении отвального шлака «АрселорМиттал» метасиликатом натрия аморфны алюминий- и натрийсодержащие минералы. При использовании шлака ММК аморфизируются минералы, включающие натрий, магний и железо. В обоих случаях высоко содержание аморфных карбонатных фаз.

Аморфные соединения шлаков обеспечивают реализацию как контактно-конденсационного, так и гидратационного механизма твердения ШЩВ. В то же время, продуктами гидратации и твердения ШЩВ являются образования аморфной и нестабильной кристаллической структуры. Их стабилизация происходит в течение нескольких лет, углубляются процессы гидратации, упрочнения цементного камня, самоустраняются дефекты структуры, протекают полимеризационные процессы. Все это обеспечивает рост прочности ШЩ бетонов.

4.6 Активность и свойства ШЩВ

4.6.1. Активность ШЩВ

Испытания шлаковых цементов (ШЩ) на прочность при сжатии ($R_{сж.}$) проводились в сроки твердения, сут.: 7, 28, 90 и 240. Используются компоненты затворения шлака: вода, 20 % раствор NaOH, СЩП и метасиликат натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$. В таблице 4.6

Таблица 4.6

**Активность ($R_{сж.}$) и плотность (ρ) шлаковых вяжущих,
изготовленных на основе воды и различных щелочных агентов**

Доменный шлак, фракция	$R_{сж.}$ (МПа) и ρ (г/см ³) на сутки твердения			
	7	28	90	240
Агент затворения – вода				
1	2	3	4	5
ДМК, средняя проба	4,44 $\rho=1,9$	8,98 $\rho=2,12$	10,80 $\rho=2,15$	-
«АрселорМиттал», гранулир., >10 мм	0,211 $\rho=2,11$	3,44 $\rho=2,15$	22,09 $\rho=2,02$	-
«АрселорМиттал», отвальн., средняя проба	5,34 $\rho=2,05$	10,48 $\rho=2,11$	11,35 $\rho=2,17$	-
«Запорожсталь», >20 мм	1,24 $\rho=2,13$	5,38 $\rho=1,98$	8,64 $\rho=1,96$	-
ММК, 2,5-5,0 мм	0,35 $\rho=2,13$	3,42 $\rho=1,98$	9,35 $\rho=1,96$	-
АМК, >5 мм	6,21 $\rho=2,13$	8,24 $\rho=1,98$	10,51 $\rho=1,96$	-
Агент затворения – 20 % раствор NaOH				
ДМК, средняя проба	4,13 $\rho=2,11$	6,58 $\rho=2,07$	10,80 $\rho=2,07$	-
«АрселорМиттал», гранулир., >10 мм	14,05 $\rho=2,17$	21,39 $\rho=2,15$	18,25 $\rho=2,17$	-
«АрселорМиттал», отвальн., средняя проба	5,46 $\rho=2,27$	8,87 $\rho=2,26$	11,72 $\rho=2,26$	-
«Запорожсталь», >20 мм	4,25 $\rho=2,16$	6,19 $\rho=1,98$	9,98 $\rho=1,95$	-
ММК, 2,5-5,0 мм	4,54 $\rho=2,13$	7,02 $\rho=2,05$	9,90 $\rho=1,97$	-
АМК, >5 мм	4,52 $\rho=2,23$	7,19 $\rho=2,27$	9,25 $\rho=2,19$	-
Агент затворения – СЦП				
ДМК, средняя проба	7,94 $\rho=2,03$	10,34 $\rho=1,95$	9,50 $\rho=1,82$	14,70 $\rho=1,77$
«АрселорМиттал», гранулир., >10 мм	0,45 $\rho=2,15$	18,35 $\rho=2,12$	37,16 $\rho=2,11$	22,50 $\rho=2,01$
«АрселорМиттал», отвальн., средняя проба	19,90 $\rho=2,37$	18,15 $\rho=2,4$	28,68 $\rho=2,23$	33,00 $\rho=2,20$

1	2	3	4	5
«Запорожсталь», >20 мм	0,40 $\rho=1,92$	5,71 $\rho=1,87$	16,07 $\rho=1,92$	36,85 $\rho=1,69$
ММК, 2,5-5,0 мм	1,40 $\rho=1,92$	15,19 $\rho=1,85$	25,58 $\rho=1,86$	35,50 $\rho=1,74$
АМК, >5 мм	1,81 $\rho=2,07$	6,33 $\rho=2,10$	15,54 $\rho=1,96$	28,89 $\rho=1,81$
Агент затворения – 42,4 % раствор $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$				
ДМК, средняя проба	9,75 $\rho=2,15$	20,30 $\rho=2,19$	28,50 $\rho=2,12$	41,88 $\rho=2,1$
«АрселорМиттал», гранулир., >10 мм	13,97 $\rho=2,08$	34,80 $\rho=2,15$	54,80 $\rho=2,14$	-
«АрселорМиттал», отвальн., средняя проба	12,06 $\rho=2,44$	19,50 $\rho=2,15$	17,60 $\rho=2,36$	26,8 $\rho=2,4$
«Запорожсталь», >20 мм	7,46 $\rho=2,04$	11,28 $\rho=1,98$	15,40 $\rho=1,96$	27,9 $\rho=2,0$
ММК, 2,5-5,0 мм	10,50 $\rho=2,23$	17,80 $\rho=2,20$	22,30 $\rho=2,08$	42,6 $\rho=2,2$
АМК, >5 мм	2,88 $\rho=2,11$	10,65 $\rho=2,09$	12,90 $\rho=2,04$	29,5 $\rho=2,0$

приведены результаты по испытанию активности ШЩ теста, приготовленного на различных щелочных компонентах. Так как исследованные шлаки содержат большое количество CaO , снижающего прочность ШЩВ [125], то изначально не прогнозировалась высокая $R_{сж}$. Практически для всех образцов прочность увеличивается во времени за исключением уменьшения $R_{сж}$ ШЩЦ на основе гранулированного шлака «АрселорМиттал» и компонентов затворения NaOH и СЩП, а также отвального шлака «АрселорМиттал» и метасиликата натрия. Ранее [125] зарегистрированы спады прочности ШЩ и других шлаковых бетонов в воздушно-сухих условиях в отдаленные сроки твердения. Это может быть следствием большой длительности процесса стабилизации структуры от аморфной до стабильной кристаллической или следствием исчерпания аморфного резерва шлаков.

ШВ, затворенные водой имеют достаточно высокую активность, особенно в сроки твердения 28-90 сут. Для некоторых шлаков $R_{сж}$ равна и выше $R_{сж}$ ШЩВ на основе NaOH , что подтверждает

собственную гидравлическую активность шлаков без их предварительного щелочного возбуждения.

ШЩВ с щелочным компонентом NaOH. Как отмечалось ранее, массовая доля NaOH равна 5-15 % от массы шлака, что соответствует росту активности ШЩВ в 1,5-2,0 раза или ее стабилизации на максимальном уровне [125]. Сравнение $R_{сж}$ ШЩЦ, приготовленных на щелочи и различных шлаках, показывает (таблица 4.6) преимущество гранулированного доменного шлака «АрселорМиттал». В данном случае проявляется высокая активность ШЩЦ в отдаленный (18,25 МПа) и особенно в начальный период твердения по сравнению с другими ШЩЦ. Для ШЩЦ, приготовленных на отвальных доменных шлаках, характерно более длительное нарастание прочности. В срок твердения 90 сут. в два раза и более возросла величина $R_{сж}$ для всех ШЩЦ на основе отвальных шлаков по сравнению с начальным периодом. Это согласуется с результатами [125], полученными для ШЩ бетонов естественного твердения, интенсивно набирающими прочность в поздние сроки твердения. Наиболее высокие прочностные характеристики показали ШЩЦ на отвальных шлаках «АрселорМиттал» (11,72 МПа) и ДМК (10,8 МПа).

Не прослеживается прямой корреляции между количеством гидратированных продуктов твердения, присущих ШЩВ, и прочностью образцов ШЩЦ. Для всех ШЩВ высоки массовые доли алюмосиликатов Ca и Mg, более характерных для продуктов твердения портландцементного клинкера (таблица 4.3). Так для ШЩЦ на основе гранулированного шлака «АрселорМиттал» доля гидратированных продуктов твердения составляет 14,7 %, остальные 85,3 % – водостойкие алюмосиликаты Ca и Mg. Аналогично для ШЩЦ на основе отвальных шлаков «АрселорМиттал» и ДМК массовый вклад безводных продуктов твердения равен, соответственно: 63,4 % и 92,5 %. Таким образом, активность полученных ШЩЦ обусловлена в основном активацией щелочью, а не протеканием реакций со щелочным компонентом.

ШЩВ с щелочным компонентом СЩП. В работе [125] доказано, что основность шлаков повышает прочностные и другие характеристики ШЩ бетонов. Показана экономическая нецелесообразность использования едких щелочей в качестве активаторов, что предопределило применение на практике соды, содовых и содово-поташных отходов некоторых отраслей

промышленности, а также жидкого стекла. В связи с этим определены прочностные характеристики ШЩЦ, полученных на отвальных шлаках и СЩП. Из таблицы 4.6 видно, что активность ШЩЦ на СЩП выше, чем при затворении NaOH, что особенно отчетливо проявляется в поздние сроки твердения. Соединения натрия влияют на прочность минералов шлаков C_3S и $\beta-C_2S$ согласно следующему ряду [125]:



так как шлаки в основном состоят из двух- и трехосновных силикатов Ca, то становится понятным увеличение $R_{сж.}$ для ШЩЦ на основе СЩП. При использовании основных шлаков и затворяющих компонентов – карбонатов щелочных металлов протекает активная реакция катионного обмена, приводящая к образованию карбонатов щелочноземельных металлов и едких щелочей.

Из ШЩЦ на отвальных шлаках и NaOH использование шлаков с наиболее низким Мо: «АрселорМиттал» (Мо=1,33) и ДМК (Мо=1,69) способствовало нарастанию прочности ШЩЦ на 90 сутки твердения.

Прочность ШЩЦ на СЩП также выше прочности шлаковых цементов, затворенных водой. Так как СЩП представляет собой концентрированный раствор Na_2CO_3 и NaOH, то, видимо, на прочностных характеристиках сказывается комбинированный эффект двух компонентов в результате чего происходит обращение ряда соединений натрия.

Микрофотографии поверхности ШЩВ на основе отвального шлака «АрселорМиттал» (рис. 4.1 и 74А) четко показывают, что увеличение прочности ШЩВ во времени связано с перекристаллизацией их структуры, образованием более крупных кристаллических массивов.

ШЩВ с щелочным компонентом метасиликатом натрия $Na_2O \cdot nSiO_2$ показали наиболее высокие прочностные характеристики при использовании отвальных шлаков ДМК и ММК. Для ШЩВ на основе отвальных доменных шлаков ДМК, ММК и АМК активность в поздние сроки твердения при использовании щелочного компонента $Na_2O \cdot nSiO_2$ выше, чем при затворении шлаков СЩП. Однако плотность ШЩВ на метасиликате выше, чем на СЩП, что также видно на микрофотографиях поверхности ШЩВ на основе шлаков ММК и «АрселорМиттал» (рис. 4.1 и 74А; д, е).

Обычно длительность периода упрочнения ШЩ бетонов тем больше, чем больше плотность затворяющего раствора. Прогнозируется увеличение $R_{сж.}$ для ШЩЦ на СЩП и метасиликате натрия в отдаленные сроки твердения по сравнению с ШЩЦ на NaOH, так как

$$\rho_{\text{NaOH}} = 1,175 \text{ г/см}^3 < \rho_{\text{СЩП}} = 1,185 \text{ г/см}^3 < \rho_{\text{метасиликата Na}} = 1,32 \text{ г/см}^3.$$

Сравнение активностей ШЩВ на 7 и 240 сутки твердения показывает, что для отвалных доменных шлаков ММК, АМК и «Запорожсталь» более интенсивно временное нарастание $R_{сж.}$ при использовании компонента СЩП. Ранее показано, что СЩП в большей степени, чем $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ обеспечивает реализацию гидратационного механизма твердения ШЩВ. Таким образом, реализация контактно-конденсационного механизма, по крайней мере, в первоначальный период твердения несколько снижает активность ШЩВ.

Тепловлажностная обработка ШЩВ изменяет кинетику твердения, кривые временной зависимости прочности при сжатии большинства ШЩВ на воде и щелочи меняют форму от выпуклых (естественное твердение) до вогнутых (при автоклавировании), что имеет благоприятный прогноз в отдаленные сроки твердения. Согласно [125] прочность ШЩ бетонов возрастает в период до года и более. ШЩВ на основе отвалных шлаков ДМК и «АрселорМиттал» в 1 сутки твердения имеют $R_{сж.}=9-10$ МПа. Для ШЩЦ на других шлаках не отмечено существенного повышения $R_{сж.}$ в начальный период твердения. В связи с этим нецелесообразно рекомендовать тепловлажностную обработку как обязательную стадию производства ШЩ бетонов.

4.6.2. Сравнительная характеристика прочности ШЩВ

Низкомарочные вяжущие материалы настоятельно необходимы строительству, так как на приготовление их растворов сегодня расходуется дорогостоящий портландцемент. А из отвалных шлаков получается низкомарочное вяжущее вещество, с более высокой, чем у портландцемента, водостойкостью, пригодное для штукатурных и кладочных строительных растворов, для изготовления стеновых материалов [125, 171].

В настоящее время отсутствуют нормативы по прочности ШЩВ, изготовленных на основе отвальных доменных шлаков, поэтому можно ориентироваться на источник [172], определяющий предел прочности на сжатие ШЩВ, изготовленных на гранулированном доменном шлаке, который на 28 сутки должен равняться 30 МПа. Твердение ШЩВ на отвальных доменных шлаках более длительное, поэтому с указанным нормативом сравнивается $R_{сж.}$ для периодов твердения 90 и 240 сут. В зависимости от варьирования содержания щелочных компонентов к нормативному требованию по прочности на сжатие приближаются различные ШЩВ. Для ШЩВ на основе СЩП наилучшие результаты показали отвальные доменные шлаки «Запорожсталь» (54 % от нормативной величины на 90 сутки, ММК (75 %), «АрселорМиттал» (96 %). В период 240 сут. твердения $R_{сж.}$ превышает 30 МПа. При использовании щелочного компонента метасиликата натрия наивысшие показатели прочности для ШЩВ на основе отвальных доменных шлаков ММК (74 % на 90 сут.) и ДМК (95 %).

Сравнение с литературными данными показывает, что ШЩВ на основе отвальных шлаков «АрселорМиттал», ММК, «Запорожсталь» и АМК обладают прочностными характеристиками, сравнимыми с другими щелочными вяжущими. Щелочные цементы на основе полевых шпатов в 28-суточном возрасте имели прочность 2-5 МПа [125]. Цементы, полученные из гранулированного доменного шлака феррохрома, в 28-суточном возрасте характеризовались прочностью при сжатии, МПа: самостоятельное шлаковое вяжущее – 11,2; известково-шлаковый цемент – 12,3 [81]. Шлако-щелочные растворы пластичной консистенции на гранулированных доменных шлаках состава 1:3 при нормальных условиях твердения достигают прочности при сжатии 20-25 МПа. При пропаривании прочность растворов и бетонов возрастает до 35-60 МПа в зависимости от свойств шлаков, расхода ШЩВ и щелочного компонента, что позволяет получать бетоны естественного твердения марок 500-1600 и автоклавного твердения – 1800-2000 [125].

В работе [81] показано, что основные медленно охлажденные отвальные шлаки могут быть использованы для производства кирпича, пробужденного бетона марок 100-150 и шлаковых цементов. Пределы прочности при сжатии варьируют в зависимости от композиции вяжущего: отвальные основные шлаки производства литейного чугуна при затворении водой через 28 суток имеют

активность 5-12,5 МПа, известково-шлаковый цемент – 12,3 МПа; при массовой доле 10 % негранулированных шлаков в цементе зарегистрирована активность раствора жесткой консистенции 38,9 МПа [81].

Опыт применения ШЩ цементов при бетонировании в зимнее время показал, что в течение 7 лет прочность бетона стен достигла 25 МПа, а фундамента – 20 МПа. В течение 12 лет ШЩ бетон повысил свою прочность до 50 МПа [125].

4.6.3. Свойства ШЩВ

Классификация ШЩВ как минеральных вяжущих веществ по ряду признаков [125]:

- по природе минеральных веществ ШЩВ относятся к щелочно-щелочноземельным;
- водные по содержанию химически связанной и цеолитной воды;
- по процессам, определяющим их окаменение, ШЩВ представляют собой гидратационно-конденсационные цементы, конденсирующиеся как по мере гидратации безводных веществ, так и при образовании контактов между порошкообразными частицами водных и безводных минеральных образований аморфной и нестабильной кристаллической структуры;
- гидравлические вяжущие по условиям твердения и водостойкости цементного камня.

Общие свойства полученных ШЩВ:

- длительность процесса твердения;
- обеспечение прочности при высоком содержании стеклофазы;
- преобладание в продуктах твердения высокоосновных кальциевых минералов, что отличает их от смешанных щелочно-щелочноземельных вяжущих без использования шлаков. В последнем случае прочность вяжущих увеличивается по мере снижения основности минералов [125];
- наличие постоянной высокощелочной среды в теле отвердевшего шлакощелочного цемента;
- стойкость и малая растворимость новообразований;
- повышенная плотность цементного камня, обилие аморфной фазы, замкнутая пористость, округлая форма пор;

– для большинства ШЩВ на основе отвальных доменных шлаков характерно нарастание прочности при сжатии в ряду щелочных компонентов



Специальные свойства ШЩВ. Предварительное определение минералогического состава фракций шлаков, изучение состава их аморфной фазы дает возможность управлять свойствами ШЩВ. Реализация контактно-конденсационного механизма твердения приводит к образованию безводных минералов, наличие которых обуславливает специальные свойства ШЩВ: коррозионную стойкость и жаростойкость.

Жаростойкость. Зарегистрированные фазовые превращения гидроалюмосиликатов Са, Na и К в безводные, протекающие во времени, могут повысить жаростойкость ШЩВ. Рентгенофазовым анализом в составе ШЩВ обнаружены безводные алюмосиликаты Са, Na и К, образующиеся из гидроалюмосиликатов в фазовых превращениях, протекающих во времени. Огнеупорность (°С) ШЩВ, рассчитанная по формуле [165]

$$^{\circ}\text{C} = \frac{360 + \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{RO}}{0,228},$$

равна для ШЩВ, изготовленных на растворе метасиликата натрия и отвальных шлаков предприятий «АрселорМиттал» и ММК, соответственно, °С: 1463 и 1441, изготовленных на 20 % растворе NaOH и отвальных шлаков предприятий ДМК, «АрселорМиттал», АМК, ММК, «Запорожсталь» соответственно, °С: 1326, 1353, 1332, 1334, 1346, что соответствует требованиям, предъявляемым к жароупорным материалам (≤ 1580 °С).

Коррозионная стойкость. Взаимодействие углекислого газа со ШЩВ приводит к перерождению части гидросиликатных новообразований в карбонаты, что уплотняет структуру и повышает прочность материала. Карбонатные соединения имеют малую водорастворимость и, следовательно, повышенную коррозионную стойкость. Например, растворимость кальцита CaCO_3 равна 14 г/м^3 в отличие от более высокой растворимости минералов клинкерных цементов, варьирующей в интервале $50\text{-}1400 \text{ г/м}^3$ [125].

Во всех полученных ШЩВ не обнаружен минерал гидросульфалоюминат кальция (эtringит), образующийся на основе

трехкальциевого алюмината и сульфатов. Его отсутствие является гарантией устойчивости шлакощелочного цементного камня к сульфатной коррозии. ШЩВ можно использовать в условиях обогащения вод сульфатами и солями магния.

Плотность ШЩВ также является фактором, который повышает коррозионную стойкость ШЩВ. На 240 сут. твердения плотность не менее 1,69 г/см³ (таблица 4.6). Причем для большинства образцов плотность ШЩВ выше при использовании щелочного агента – метасиликата натрия.

4.7 Выводы

– Доказана целесообразность использования отвальных доменных шлаков для получения ШЩВ с предварительным исследованием минерального состава и выбором фракций шлаков, что значительно расширяет сырьевую базу производства ШЩВ, их номенклатуру, позволяет получить ШЩВ с высокими прочностными характеристиками.

– Показано, что по минералогическому составу ШЩВ на основе отвальных доменных шлаков занимают промежуточное место между клинкерными цементами и ШЩВ на основе гранулированных доменных шлаков, основными минералами являются натрий-гидроксид- и карбонатсодержащие фазы и безводные алюмосиликаты Са и Mg. Роль щелочного компонента заключается в активации минералов шлаков и, в меньшей степени, в реагировании с ними.

– Определены основные признаки полученных ШЩВ: щелочно-щелочноземельная система $R_2O - RO - R_2O_3 - SiO_2$, водосодержание в виде химически связанной и цеолитной воды (минерал жисмондин), наличие аморфного состояния минералов, гидратационно-контактно-конденсационный тип твердения, гидравлическая стойкость. Прогнозируется ряд специальных свойств ШЩВ: длительность нарастания прочности во времени; уплотнение и упрочнение структуры в результате образования карбонатных фаз; стойкость к сульфатной коррозии; жаростойкость, что открывает перспективу получения бетонов целевого назначения на основе ШЩВ с использованием различных шлаков.

– Зарегистрирована наивысшая активность ШЩВ на основе отвальных доменных шлаков «АрселорМиттал», фракции 2,5-5,0 мм шлака ММК и фракции > 20 мм шлака «Запорожсталь». Активность

ШЩВ на основе отвальных шлаков и СЩП в целом (исключение шлак ДМК) выше, чем при затворении растворами других щелочных агентов, что особенно отчетливо проявляется в поздние сроки твердения.

– Доказано протекание перекристаллизации ШЩВ во времени, сопровождающееся образованием крупных кристаллических массивов, уменьшением числа пор.

ВЫВОДЫ

В работе развито научное направление по выявлению полезных свойств техногенного сырья, решена актуальная задача по использованию отвальных доменных шлаков в производстве строительных материалов путём объединения ресурсного и экологического аспектов для обеспечения экологической безопасности.

1. Обоснованы критерии экологически безопасного использования отвальных доменных шлаков в качестве техногенного сырья в производстве вяжущих материалов. Сформулированы принципы определения химической и сорбционной активности соединений доменных шлаков. Показано варьирование элементного, оксидного и минералогического составов доменных шлаков по фракциям. Доказана необходимость выделения отдельной ресурсно-ценной и радиационно-безопасной фракции для её эффективного использования.

2. Расширена база данных по содержанию естественных радионуклидов в доменных шлаках. Установлен I класс радиационной опасности исследованных ПО. Оптимизированы принципы, определяющие направление использования техногенного сырья в производстве вяжущих материалов с учетом радиационной безопасности получаемого продукта.

3. Рекомендованы к утилизации в качестве сырьевого компонента при производстве портландцементного клинкера при частичной замене глинистого компонента отвальные доменные шлаки ДМК, «АрселорМиттал», «Запорожсталь» без рассеивания на фракции и гранулометрические фракции шлаков: 2,5-5,0 мм ММК, >5,0 мм АМК и >10 мм гранулированного доменного шлака «АрселорМиттал». Как компонент ШПЦ возможно утилизировать отвальные 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).

4. Показана эффективность использования отвальных доменных шлаков в получении ШЩВ с щелочными агентами: 20 % раствором NaOH, СЩП и метасиликатом натрия. Зарегистрирована высокая активность ШЩВ на основе отвальных доменных шлаков «АрселорМиттал», фракции 2,5-5,0 мм шлака ММК и фракции > 20

мм шлака «Запорожсталь»; наивысшая активность ШЦВ при использовании щелочного агента СЦП.

5. Доказан смешанный контактно-конденсационный и гидратационный механизм твердения ШЦВ, в результате реализации которого в продуктах твердения ШЦВ присутствуют минералы: натрий- гидроксид- и карбонатсодержащие фазы и безводные алюмосиликаты Са и Mg, обуславливающие высокую, длительно нарастающую прочность ШЦВ, и ряд специальных свойств.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО И
МИКРОРЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИЗА ФРАКЦИЙ
ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ И ШЩВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ИХ
ОСНОВЕ

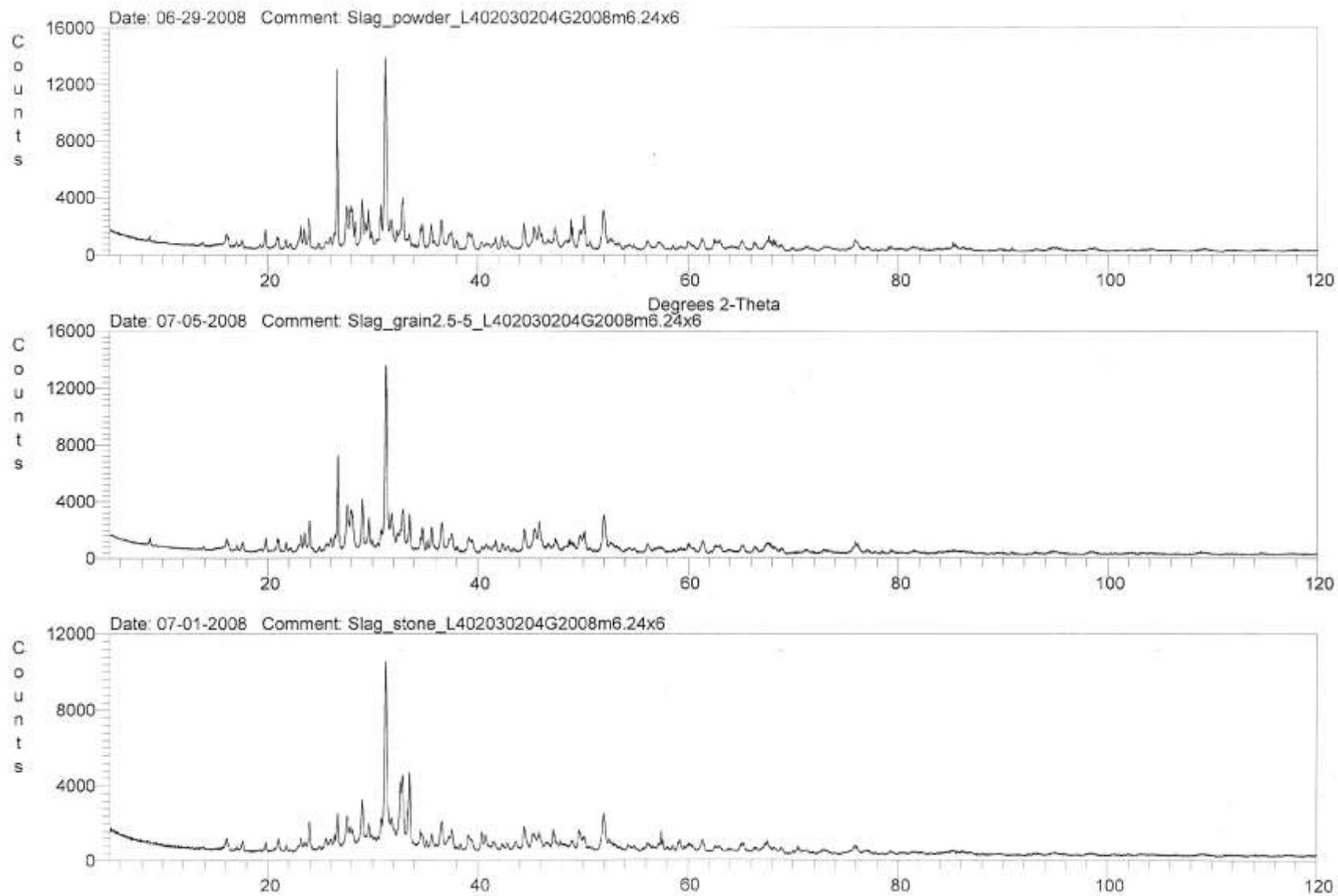


Рис. 1А. Дифрактограммы фракций отвального доменного шлака «Запорожсталь», сверху вниз с размерами частиц, мм: < 0,63; 2,5-5; > 20

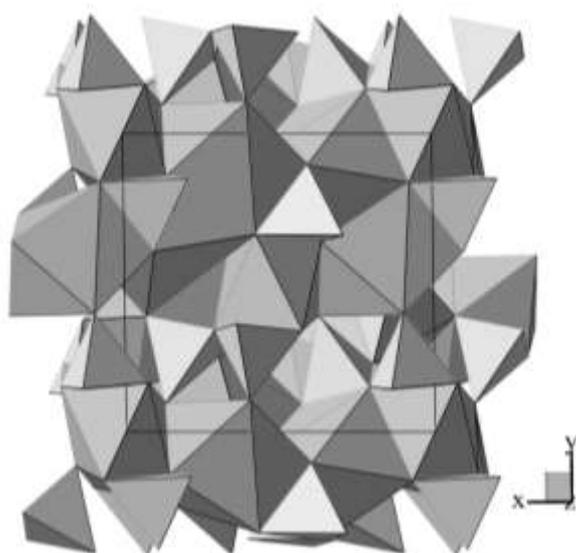


Рис. 2А. Структура ранкинита $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ (моноклинный, пр. гр. $P2_1/a$, $a=10,557$; $b=8,885$; $c=7,858$ Å, $\beta=119,586^\circ$ [176])

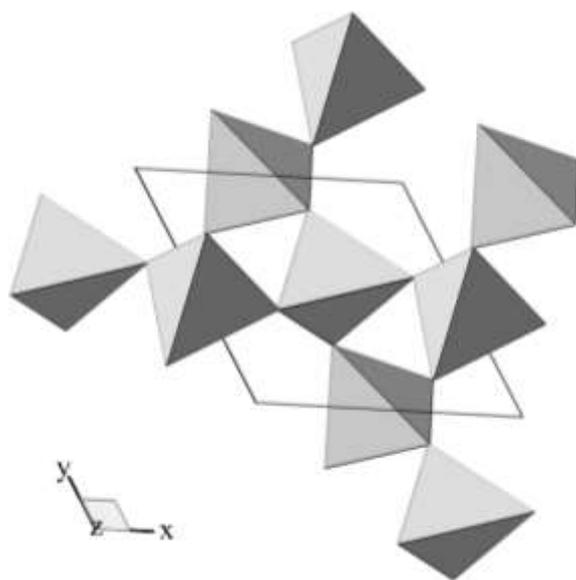


Рис. 3А. Структура кварца SiO_2 (тригональный, пр. гр. $P3_221$, $a=4,8915$ Å; $c=5,3885$ Å; $\gamma=120^\circ$ [177])

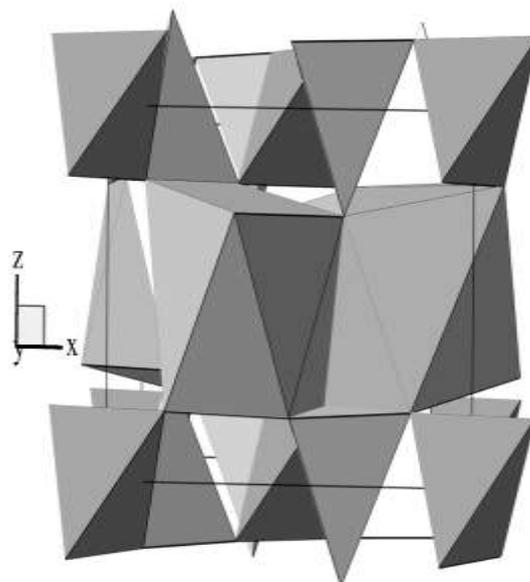


Рис. 4А. Структура геленита $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7$ (тетрагональный, пр. гр. $P-42_1m$, $a=7,677$; $c=5,059$ Å [178]). Атомы Al и Si занимают тетраэдры, атомы Ca находятся в восьмивершинниках

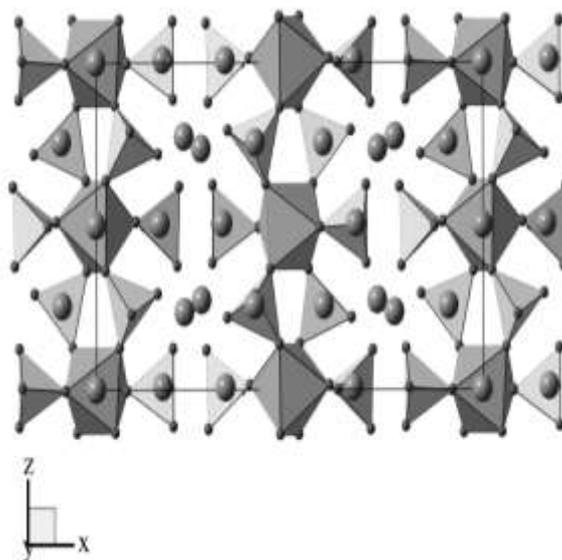


Рис. 5А. Структура бредигита $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$ (ромбический, пр. гр. $Pnn2$, $a=18,34$; $b=6,739$; $c=10,909$ Å [179]). Кальциевые полиэдры не показаны, атомы кальция изображены шарами

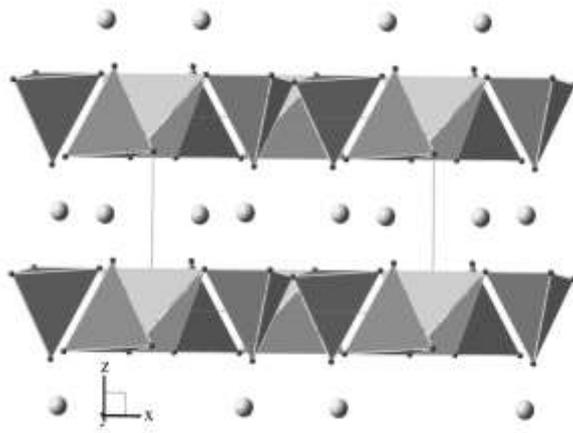


Рис. 6А. Структура окерманита $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (тетрагональный, пр. гр. $P-42_1m$; $a=7,835$; $c=5,008 \text{ \AA}$ [180]). Атомы Mg занимают светлые тетраэдры, более темные тетраэдры заняты атомами Si. Атомы Ca находятся в восьмивершинниках (не показаны)

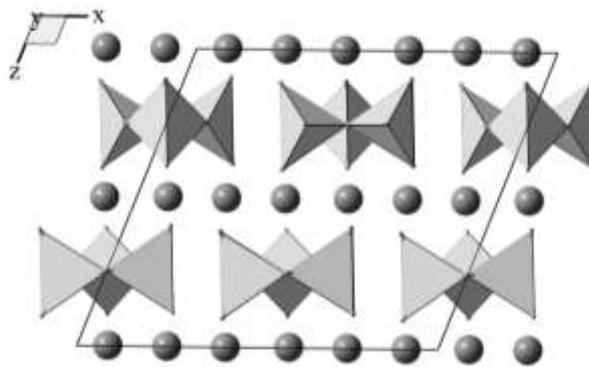


Рис. 7А. Структура псевдоволластонита CaSiO_3 (моноклинный, пр. гр. $C2/c$, $a=11,832$; $b=6,862$; $c=10,530 \text{ \AA}$; $\beta=111,25^\circ$ [181]). Кальциевые полиэдры не показаны

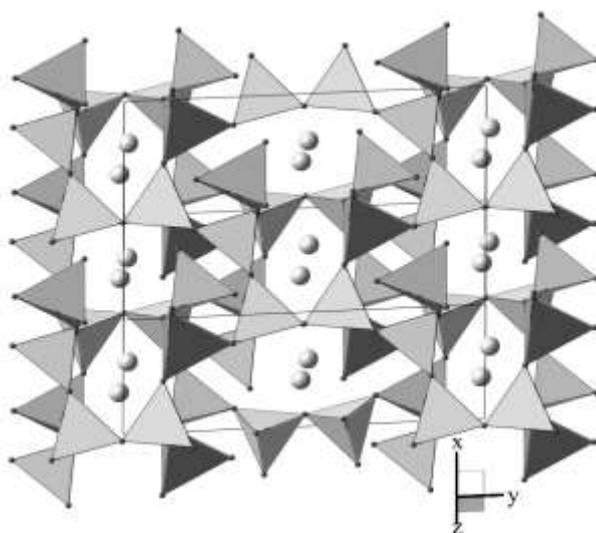


Рис. 8А. Структура микроклина KAlSi_3O_8 (триклинный, пр. гр. $C-1$, $a=8,572$; $b=12,964$; $c=7,223$ Å; $\alpha=90,65$; $\beta=115,95$; $\gamma=87,64^\circ$ [182]). Координационные полиэдры калия не показаны

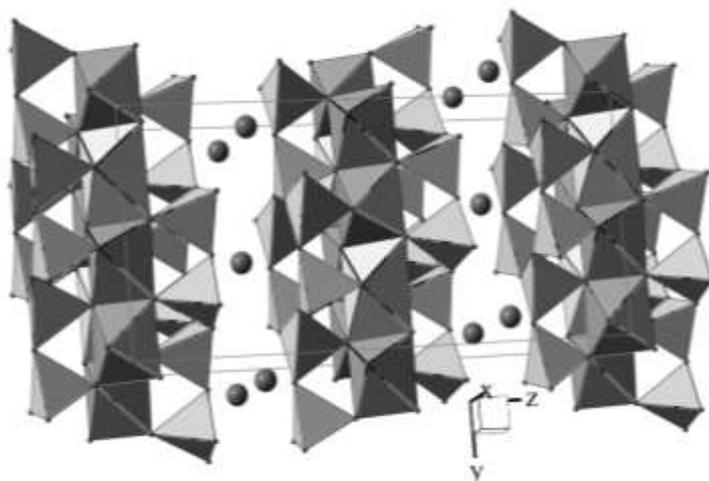


Рис. 9А. Структура мусковита $\text{K}_{0,94}\text{Na}_{0,06}\text{Al}_{1,83}\text{Fe}_{0,17}\text{Mg}_{0,03}(\text{Al}_{0,91}\text{Si}_{3,09}\text{O}_{10})(\text{OH})_{1,65}\text{O}_{0,12}\text{F}_{0,23}$ (моноклинный, пр. гр. $C2/c$, $a=5,187$; $b=9,004$; $c=20,036$ Å; $\beta=95,73^\circ$, по данным работы [183]). Координационные многогранники калия не показаны. Позиции калия могут частично замещаться натрием, кислород в силикатных тетраэдрах может частично замещаться фтором

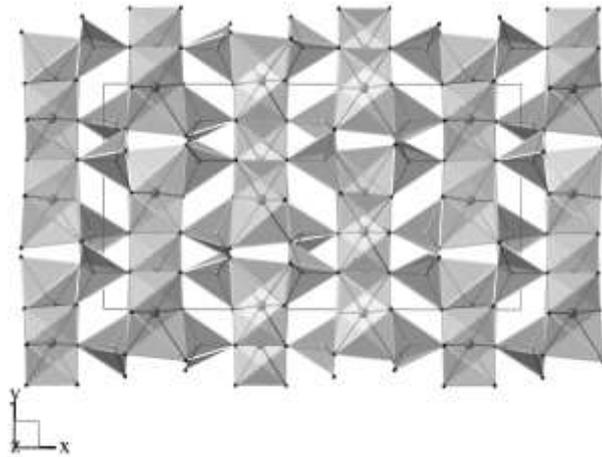


Рис. 10А. Структура энстатита (ромбический, пр. гр. $Pbc2_1$, $a=18,312$; $b=8,917$; $c=5,217$ Å [184]). Силикатные тетраэдры образуют бесконечные зигзагообразные цепочки, между которыми находятся слои искаженных магниевых октаэдров, в которых магний может в больших количествах замещаться железом

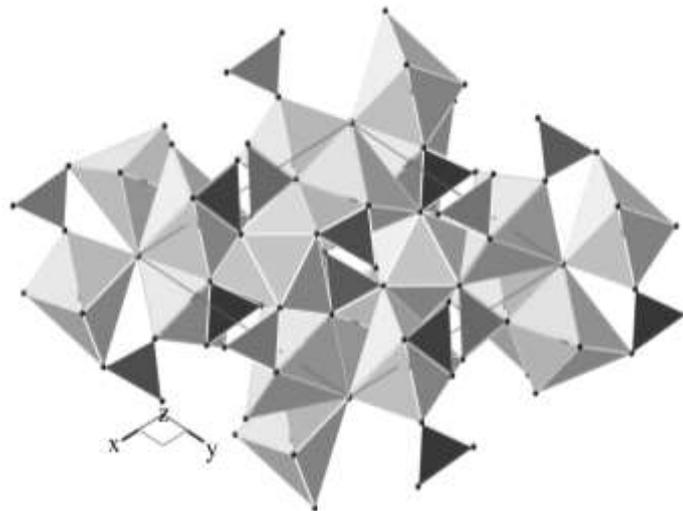


Рис. 11А. Структура фторапатита (моноклинный, пр. гр. $P2_1/m$, $a=9,326$; $b=9,396$; $c=6,846$ Å; $\gamma=119,95^\circ$ [185]). Фосфорные тетраэдры темные, кальциевые полиэдры – светлые. Атомы фтора и гидроксильные группы могут взаимно замещаться в структуре

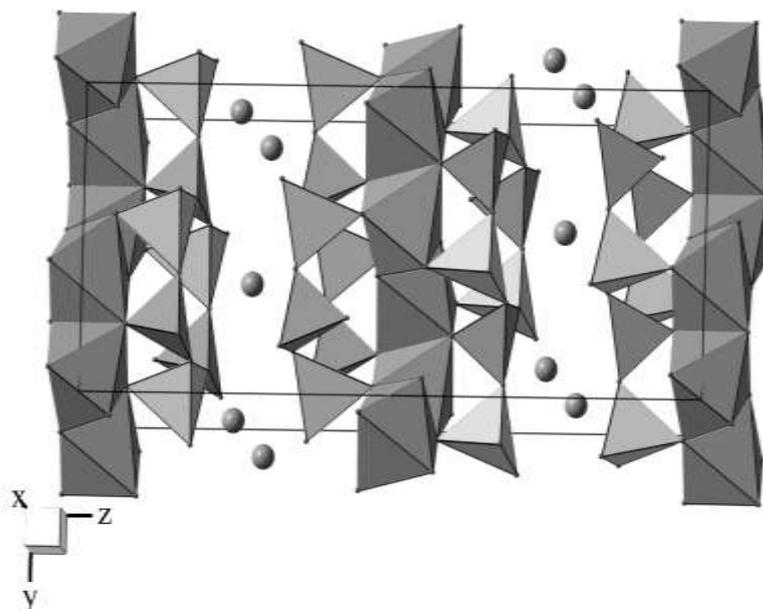
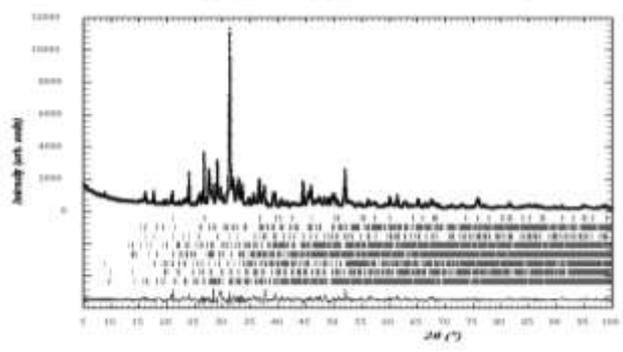
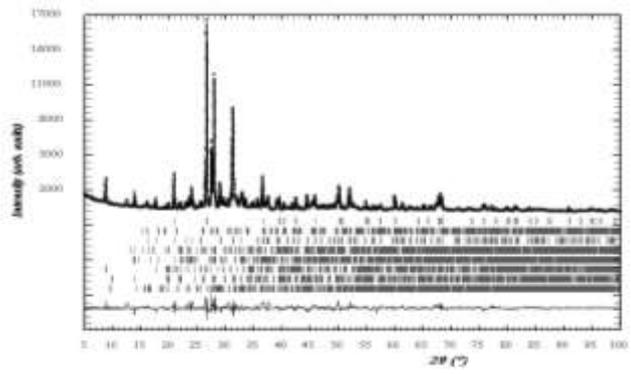


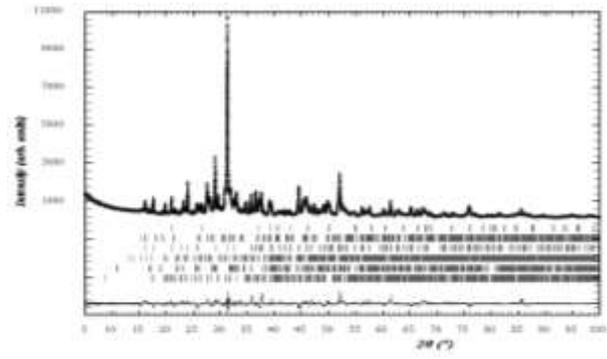
Рис. 12А. Структура иллита $\text{KA}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3$ (моноклинный, пр. гр. $C2/c$, $a=5,223$; $b=9,018$; $c=20,143$ Å; $\beta=95,66^\circ$ [186]). Темные – координационные полиэдры алюминия (тетраэдры и искаженные октаэдры), светлые – кремниевые тетраэдры. Координационные многогранники калия не показаны



a)



б)



в)

Рис. 13А. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограмм гранулометрических фракций доменного шлака ММК с размерами частиц, мм: а – < 0,63; б – 2,5-5,0; в – > 20

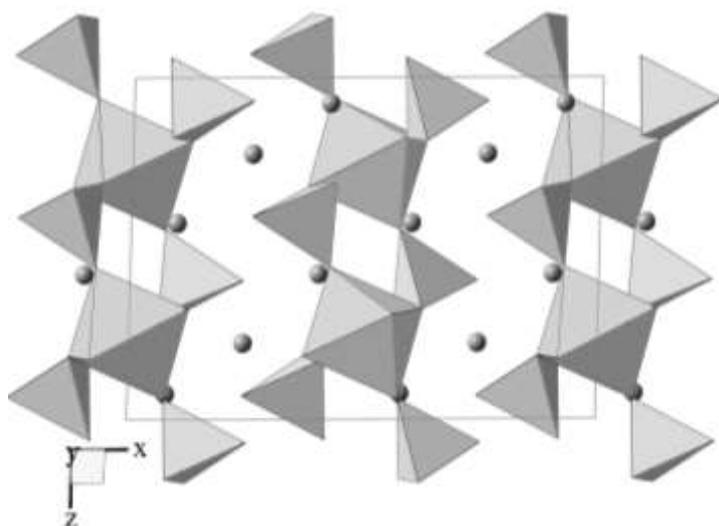


Рис. 14А. Структура мервинита $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (моноклинный, пр. гр. $P2_1/a$, $a=13,254$; $b=5,293$; $c=9,328 \text{ \AA}$; $\beta=91,90^\circ$ [187]). Кальциевые полиэдры не показаны, атомы кальция изображены шарами

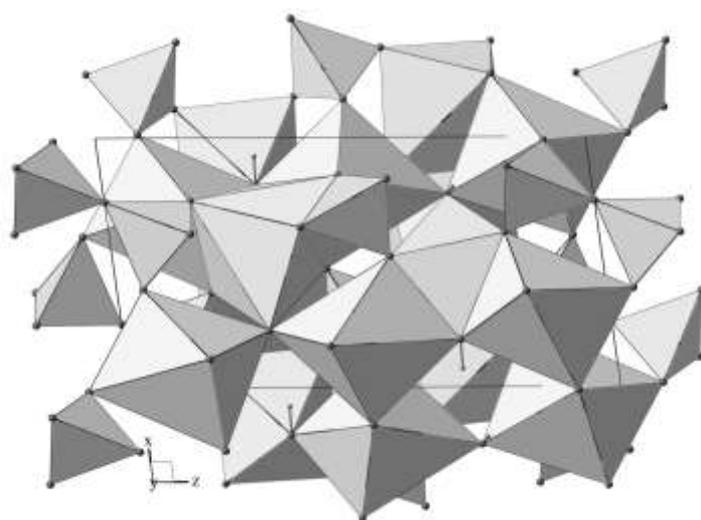


Рис. 15А. Структура деллаита $\text{Ca}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)(\text{OH})_2$ (триклинный, пр. гр. $P-1$, $a=13,254$; $b=5,293$; $c=9,328 \text{ \AA}$; $91,90^\circ$; $a=6,825$; $b=6,931$; $c=12,907 \text{ \AA}$; $\alpha=90,68$; $\beta=97,57$; $\gamma=98,18^\circ$ [188])

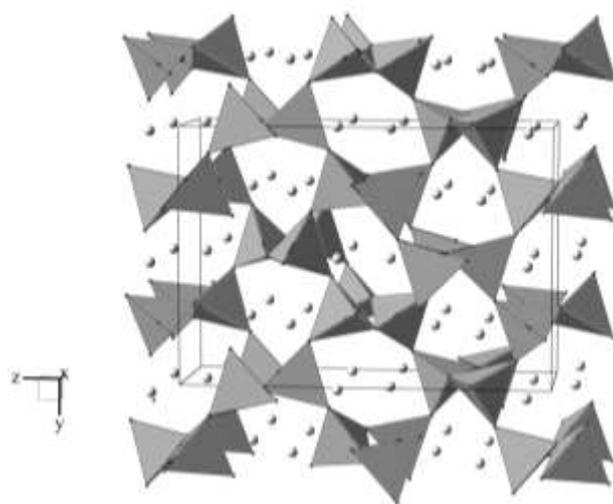


Рис. 16А. Структура феррата калия KFeO_2 (ромбический, пр. гр. $Pbca$, $a=5,591$;
 $b=11,221$; $c=15,928$ Å [189])

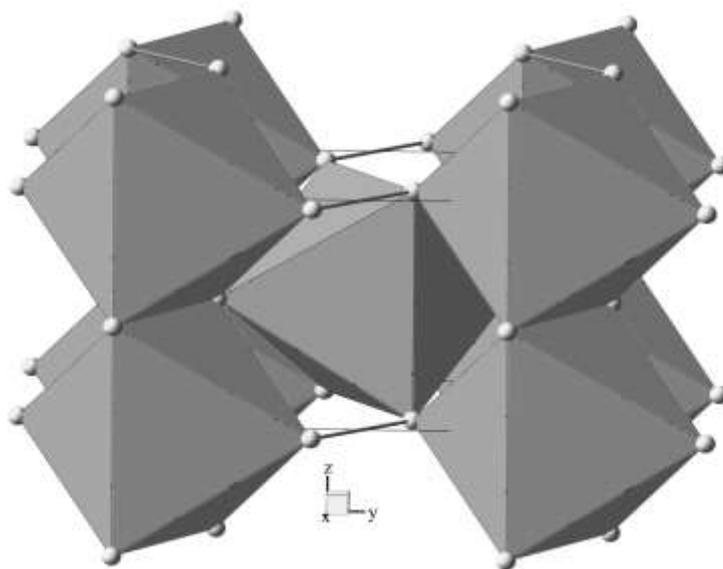


Рис. 17А. Структура марказита FeS_2 (ромбический, пр. гр. $Pnmm$, $a=4,443$;
 $b=5,424$; $c=3,386$ Å [190])

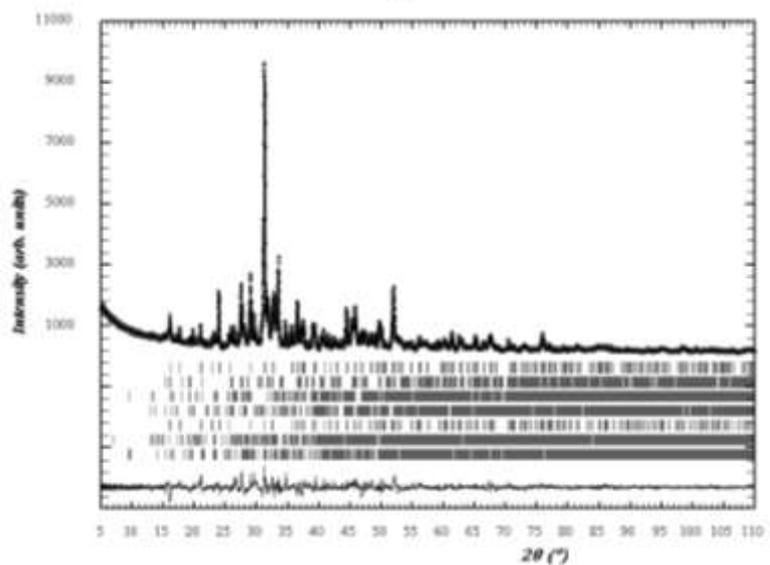


Рис. 18А. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы фракции $<0,63\text{ мм}$ отвального доменного шлака ДМК

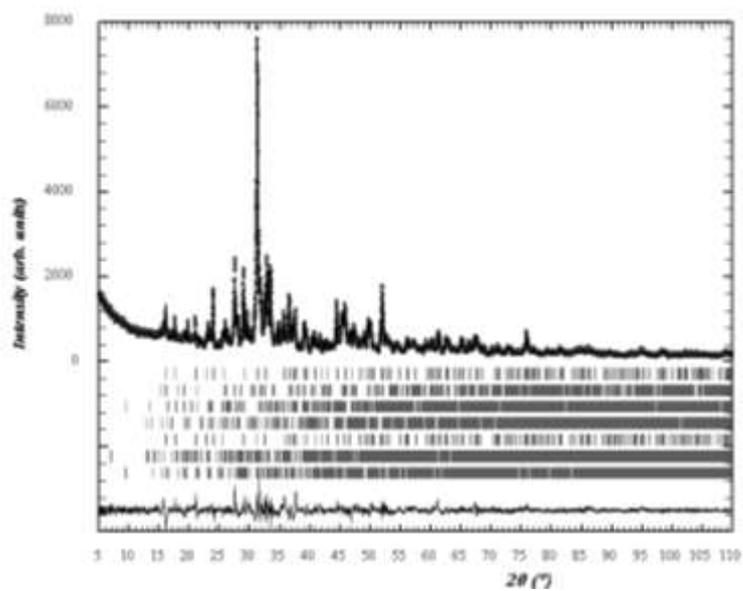


Рис. 19А. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы фракции $2,5-5,0\text{ мм}$ отвального доменного шлака ДМК

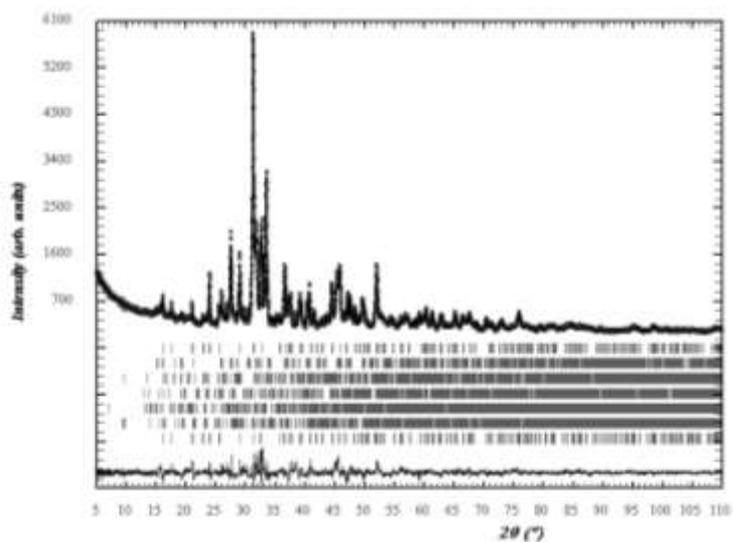


Рис. 20А. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы фракции >10 мм (светло-серый цвет) отвального доменного шлака ДМК

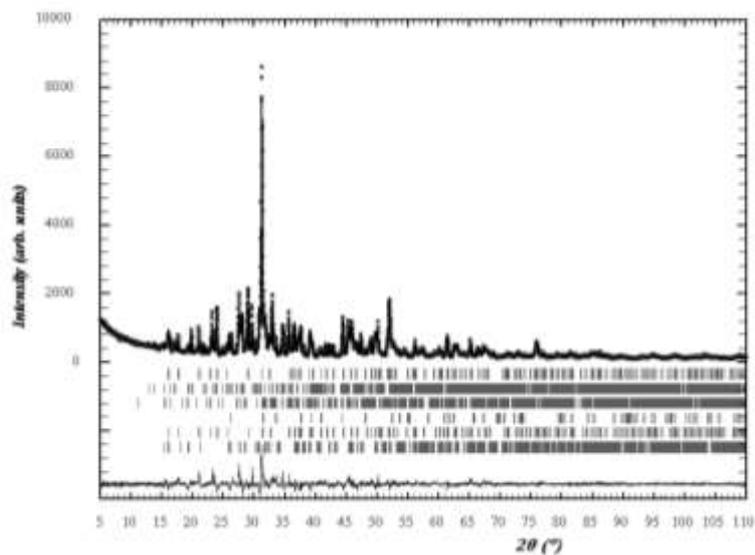


Рис. 21А. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы фракции >10 мм (темно-серый цвет) отвального доменного шлака ДМК

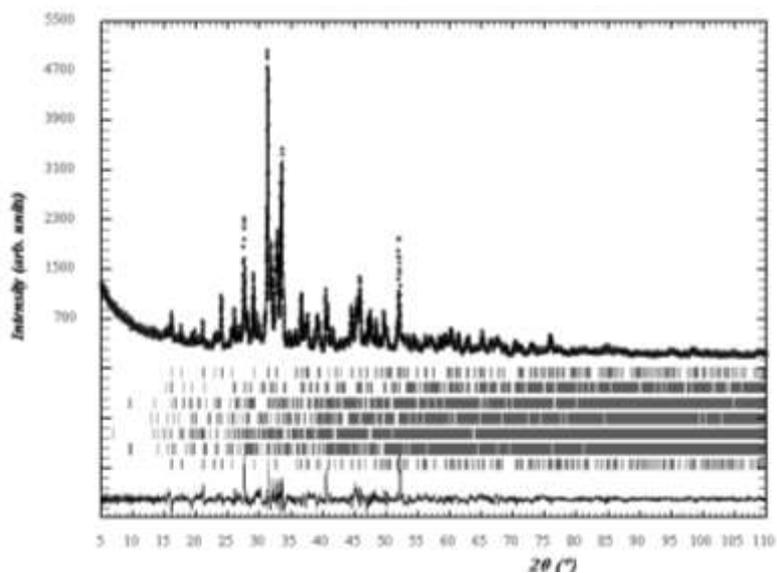


Рис. 22А. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы средней пробы отвального доменного шлака ДМК

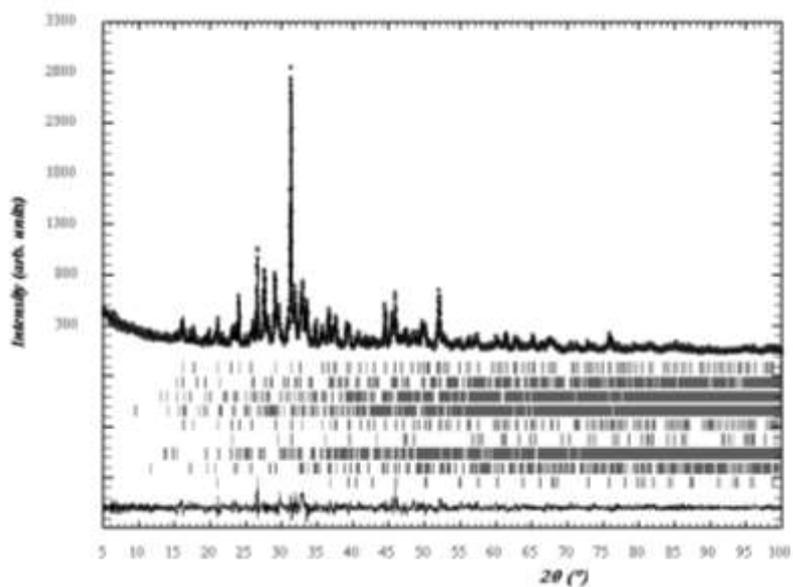


Рис. 23А. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы фракции <0,63 мм отвального доменного шлака АМК

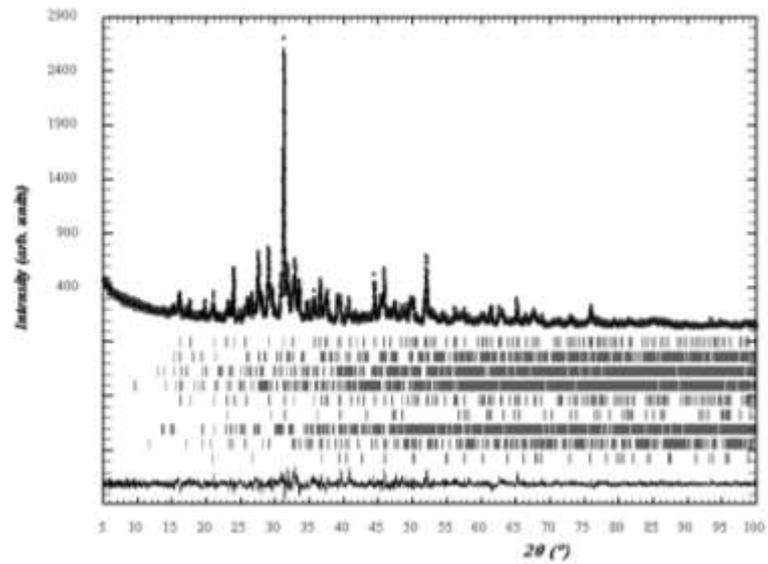


Рис. 24А. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы фракции 0,63-1,25 мм отвального доменного шлака АМК

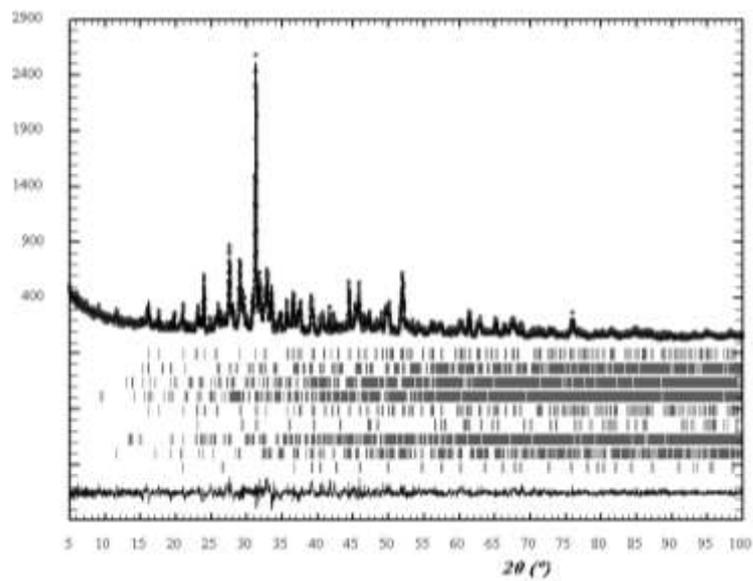


Рис. 25А. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы фракции 1,25-2,5 мм отвального доменного шлака АМК

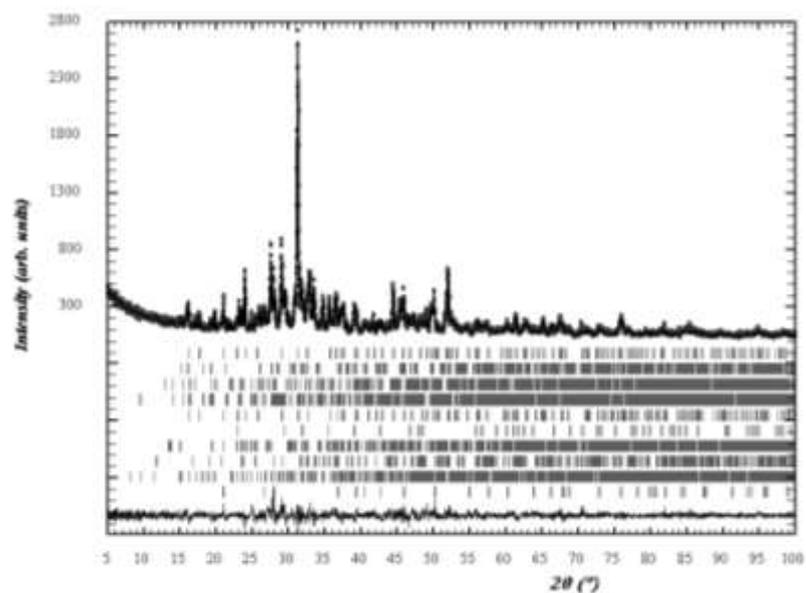


Рис. 26А. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы фракции 2,5-5,0 мм отвального доменного шлака АМК

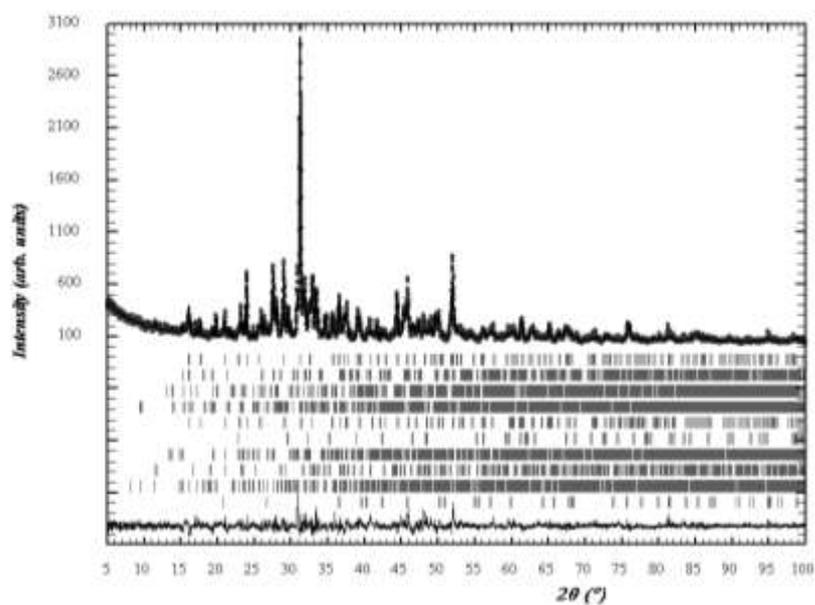


Рис. 27А. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы фракции 5,0-10,0 мм отвального доменного шлака АМК

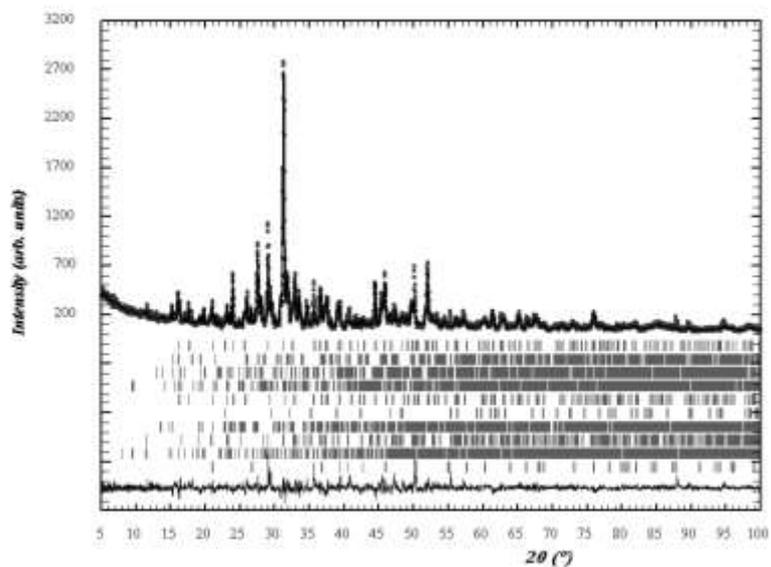


Рис. 28А. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы фракции >10 мм отвального доменного шлака АМК

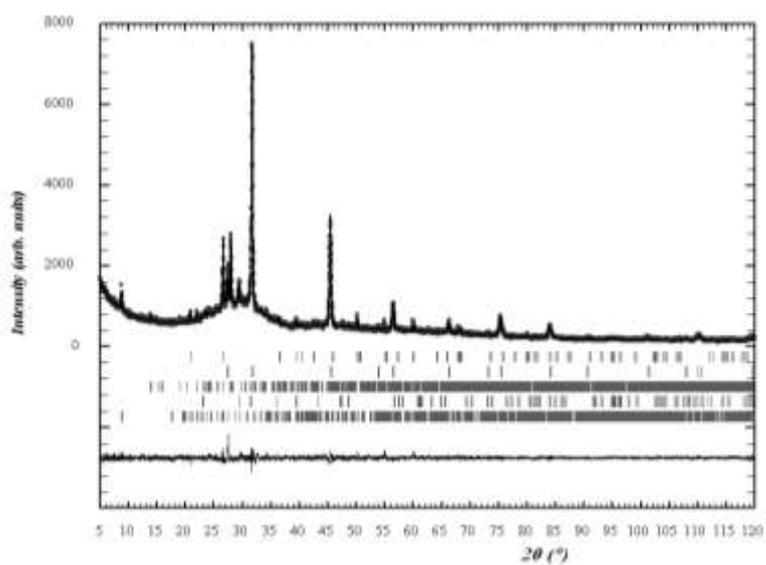


Рис. 29А. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы фракции <0,63 мм гранулированного доменного шлака «АрселорМиттал»

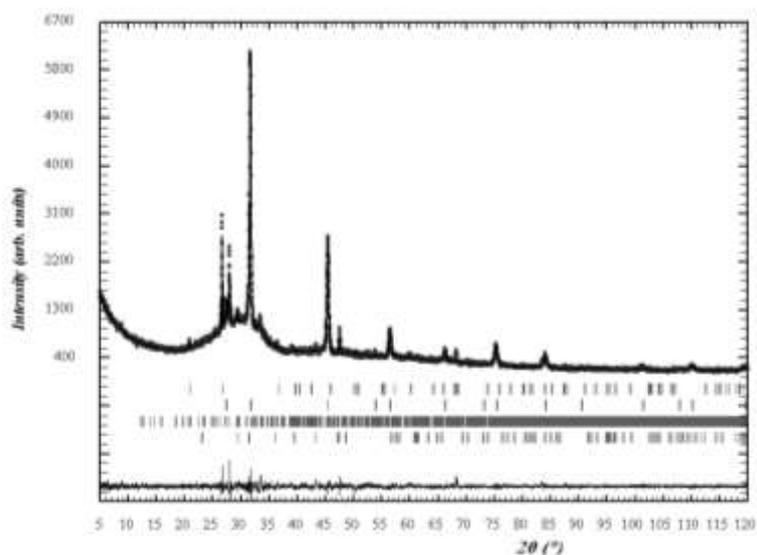


Рис. 30А. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы фракции 2,5-5,0 мм гранулированного доменного шлака «АрселорМиттал»

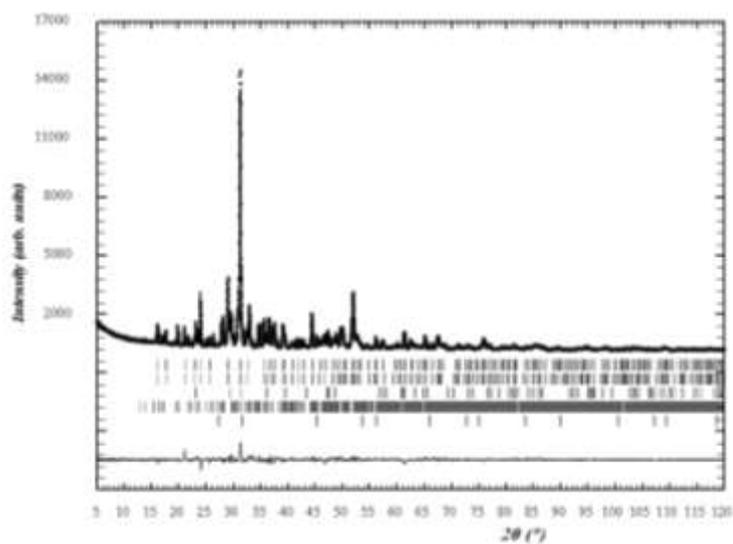


Рис. 31А. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы фракции >10 мм (белый цвет) гранулированного доменного шлака «АрселорМиттал»

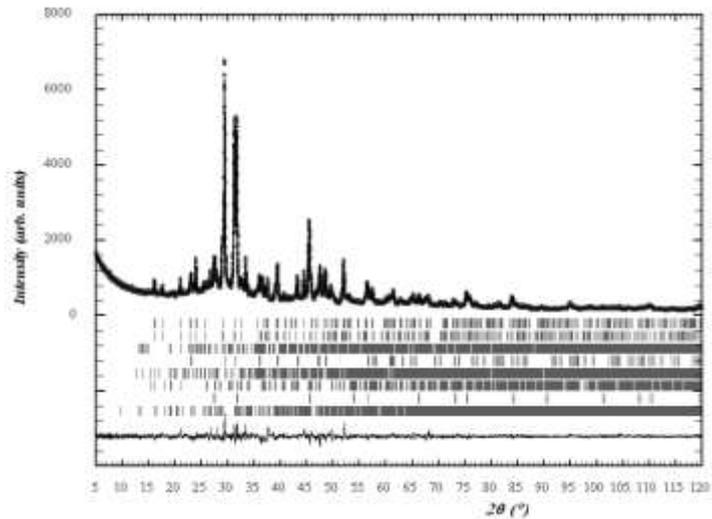


Рис. 32А. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы фракции >10 мм (серый цвет) гранулированного доменного шлака «АрселорМиттал»

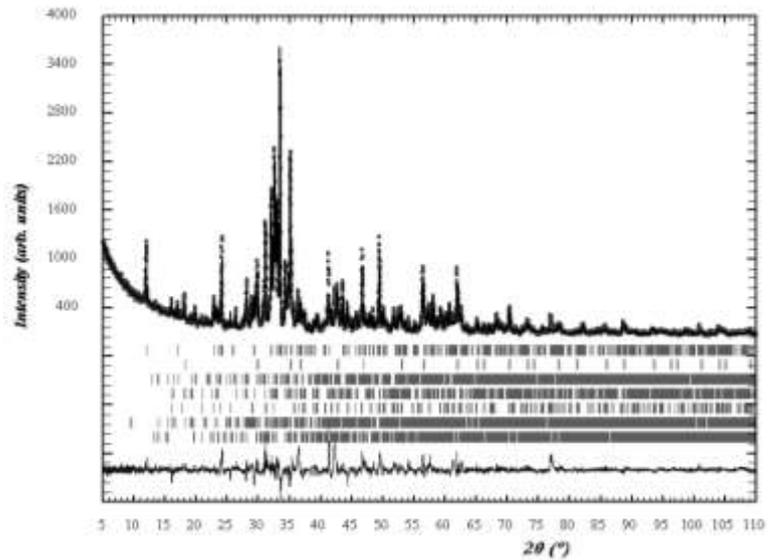


Рис. 33А. Результат уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы средней пробы отвального доменного шлака «АрселорМиттал»

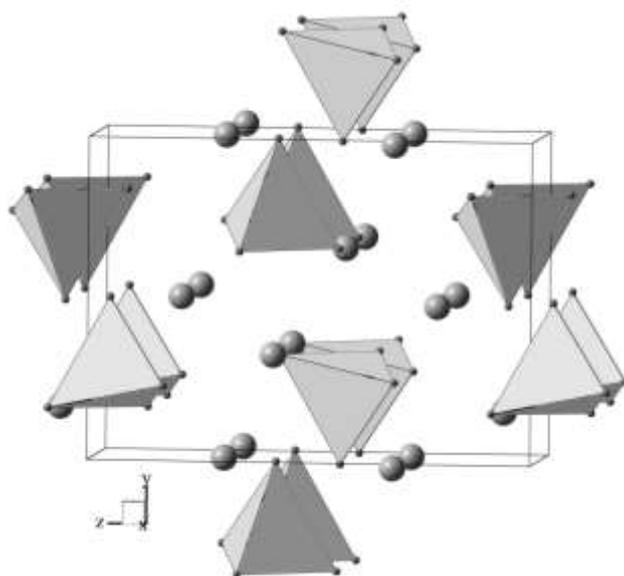


Рис. 34А. Структура ларнита $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ (моноклинный, пр. гр. $P2_1/n$, $a=5,502$; $b=6,745$; $c=9,297$ Å, $\beta=94,59^\circ$ [191])

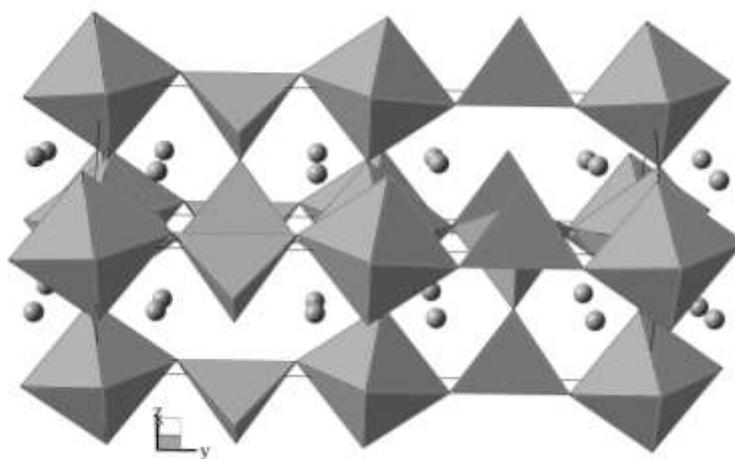


Рис. 35А. Структура сребродольскита $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (ромбический, пр. гр. $R\bar{3}m$, $a=5,425$; $b=14,768$; $c=5,598$ Å [192])

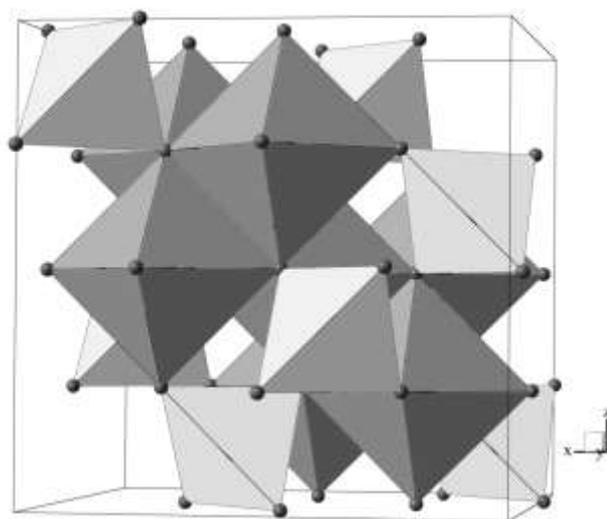


Рис. 36А. Структура якобсита MnFe_2O_4 (кубический, пр. гр. $Fd\bar{3}m$, $a=8,497 \text{ \AA}$ [193])

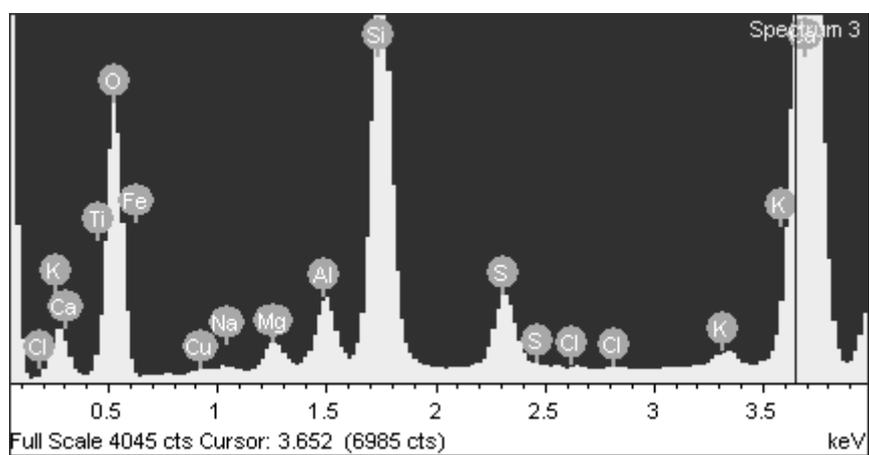


Рис. 37А. Рентгеновский спектр фракции $< 0,63 \text{ мм}$ отвального доменного шлака «Запорожсталь»

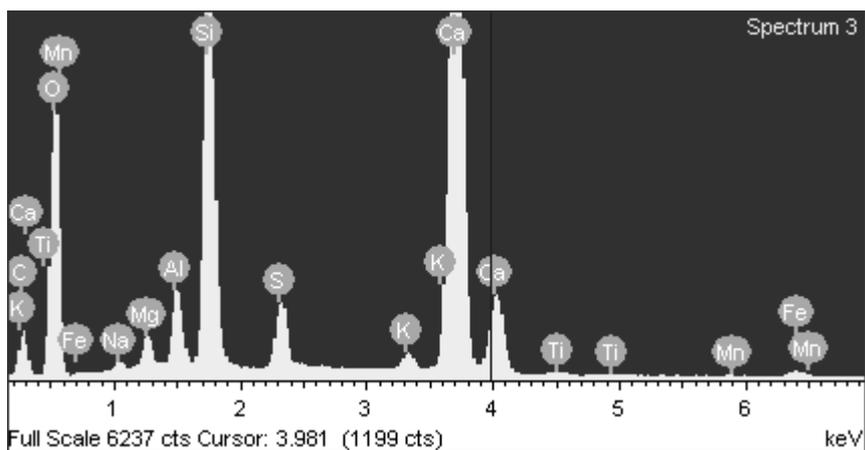


Рис. 38А. Рентгеновский спектр фракции 2,5-5 мм отвального доменного шлака «Запорожсталь»

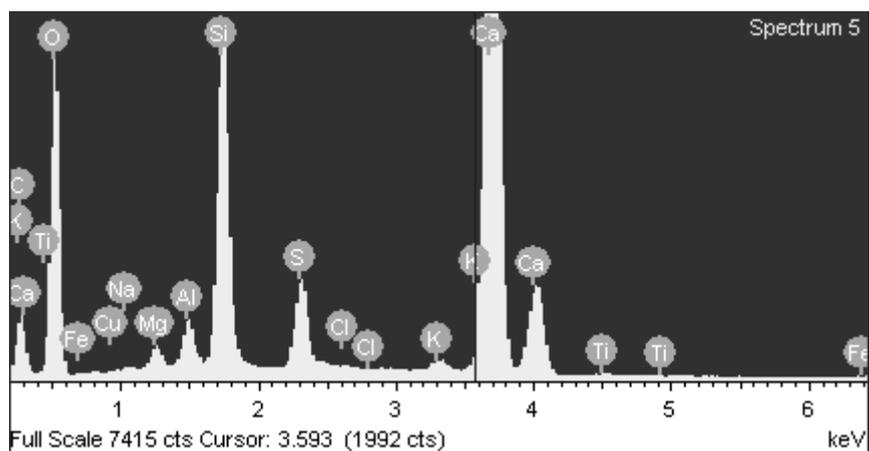


Рис. 39А. Рентгеновский спектр фракции > 20 мм отвального доменного шлака «Запорожсталь»

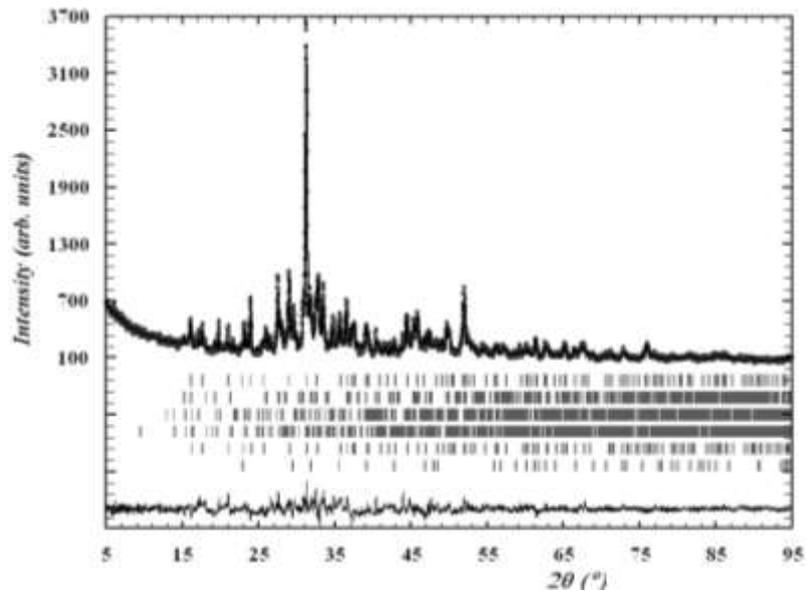


Рис. 40А. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы ШЦВ, полученного на основе средней пробы отвального доменного шлака ДМК и 20 %-ого раствора NaOH, через 90 суток твердения. Порядок следования фаз на штрих-диаграммах сверху вниз: геленит, псевдоволластонит, ранкинит, бредигит, окерманит, кальцит

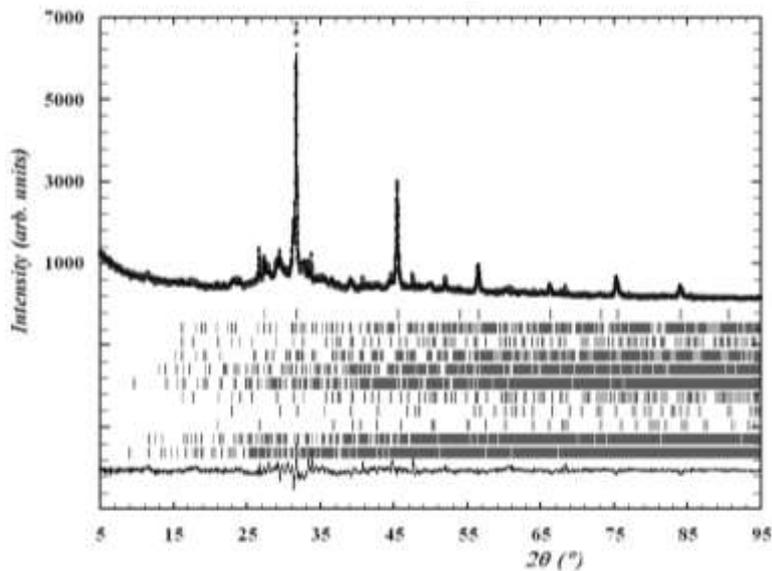


Рис. 41А. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы ШЦВ, полученного на основе фракции >10 мм гранулированного доменного шлака «АрселорМиттал» и 20 %-ого раствора NaOH, через 90 суток твердения. Порядок следования фаз на штрих-диаграммах сверху вниз: галит, ларнит, геленит, псевдоволластонит, ранкинит, бредигит, окерманит, кальцит, кварц, параволластонит, девитрит

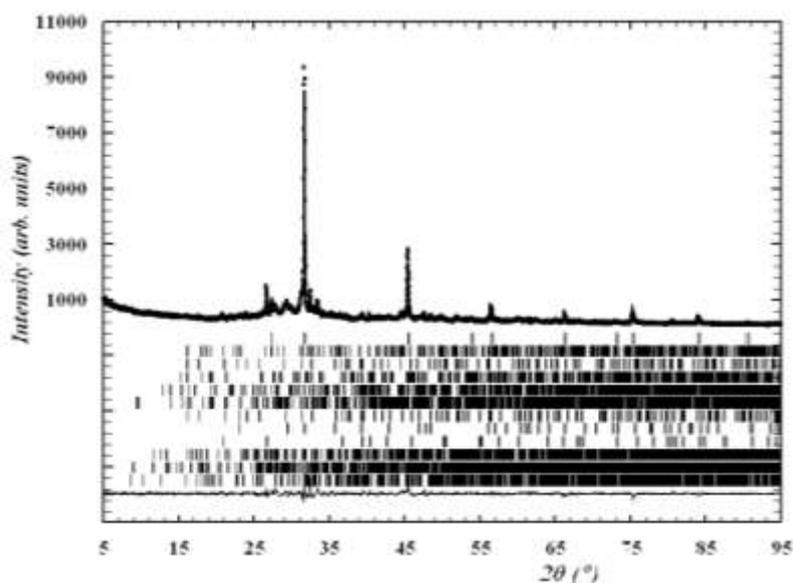


Рис. 42А. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы ШВ, полученного на основе фракции >10 мм гранулированного доменного шлака «АрселорМиттал» и воды, через 90 суток твердения. Порядок следования фаз на штрих-диаграммах сверху вниз: галит, ларнит, геленит, псевдоволластонит, ранкинит, бредигит, окерманит, кальцит, кварц, параволластонит, девитрит, α - $\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$

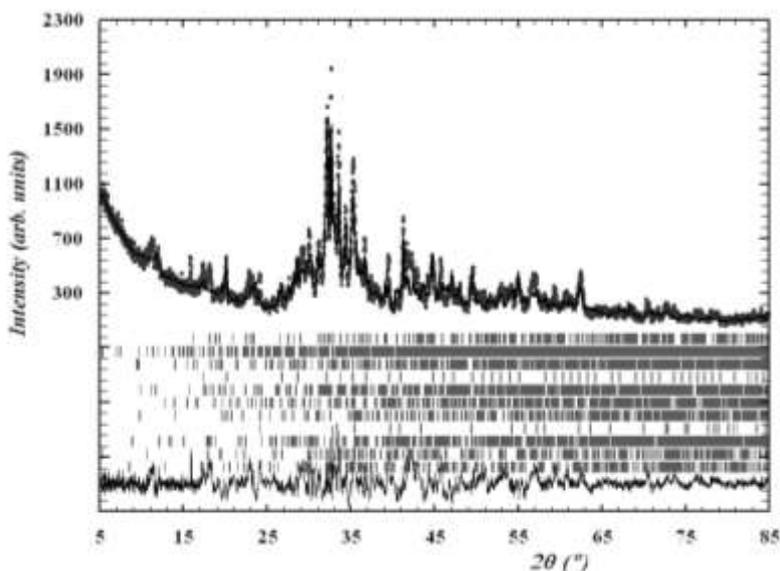


Рис. 43А. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы ШЩВ, полученного на основе средней пробы отвального доменного шлака «АрселорМиттал» и 20 %-ого раствора NaOH, через 90 суток твердения. Порядок следования фаз на штрих-диаграммах сверху вниз: ларнит, хатрурит, бредигит, гидроандрадит, $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5$, ранкинит, клиноэнстатит, гематит, фошагит, $\text{Ca}_2\text{Fe}_9\text{O}_{13}$, $\text{Ca}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{33}$

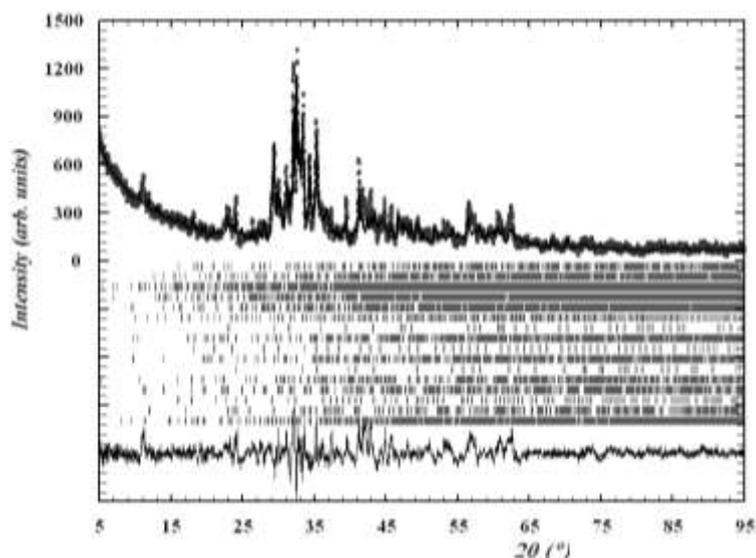


Рис. 44А. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы ШВ, полученного на основе средней пробы отвального доменного шлака «АрселорМиттал» и воды, через 90 суток твердения. Порядок следования фаз на штрих-диаграммах сверху вниз: ларнит, ранкинит, хатрурит, деллаит, бредигит, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, кальцит, рихтерит, майенит, клиноэнстатит, гематит, $\text{Ca}_2\text{Fe}_9\text{O}_{13}$, фторапофиллит, геленит, сребродольскит, везувианит

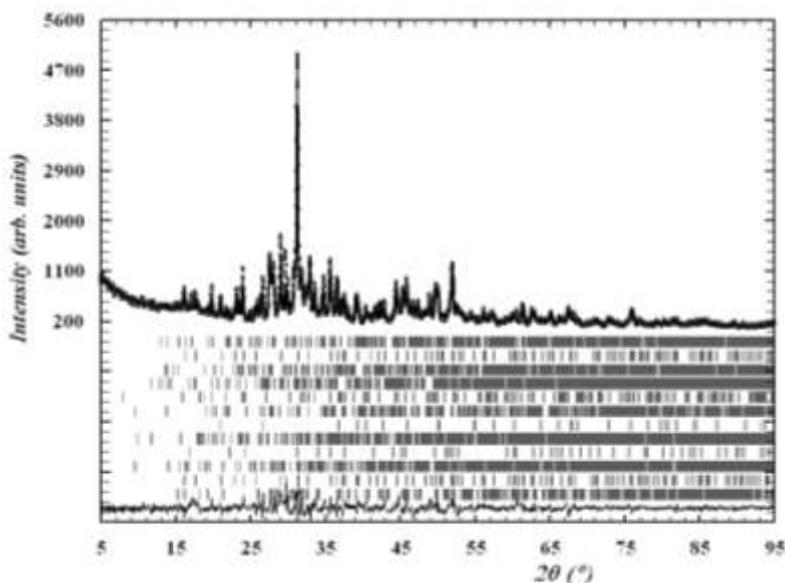


Рис. 45А. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы ШЩВ, полученного на основе фракции >20 мм отвального доменного шлака «Запорожсталь» и 20 %-ого раствора NaOH, через 90 суток твердения. Порядок следования фаз на штрих-диаграммах сверху вниз: ранкинит, окерманит, микроклин, киллалаит, хайбонит, донпикорит, кварц, $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5$, доломит, бредигит, геленит, псевдоволластонит

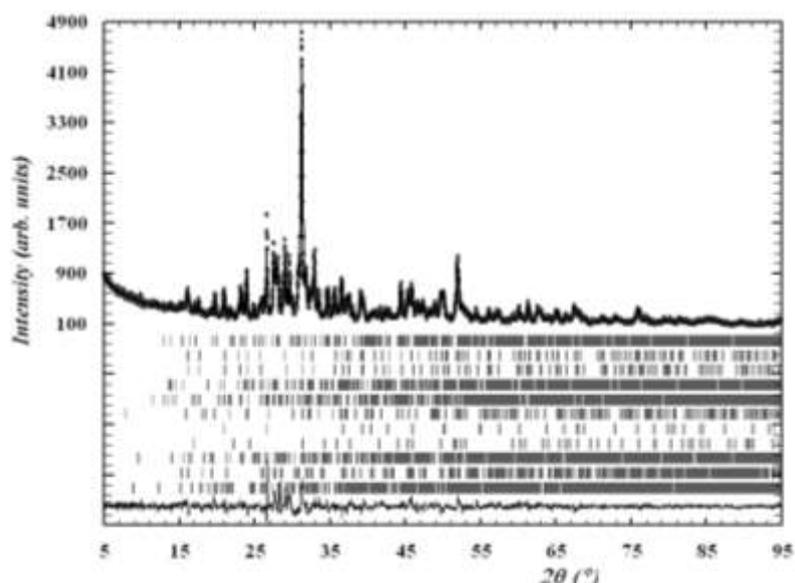


Рис. 46А. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы ШВ, полученного на основе фракции >20 мм отвального доменного шлака «Запорожсталь» и воды, через 90 суток твердения. Порядок следования фаз на штрих-диаграммах сверху вниз: ранкинит, геленит, окерманит, микроклин, киллалаит, хайбонит, кварц, доломит, бредигит, псевдоволластонит, жисмондин

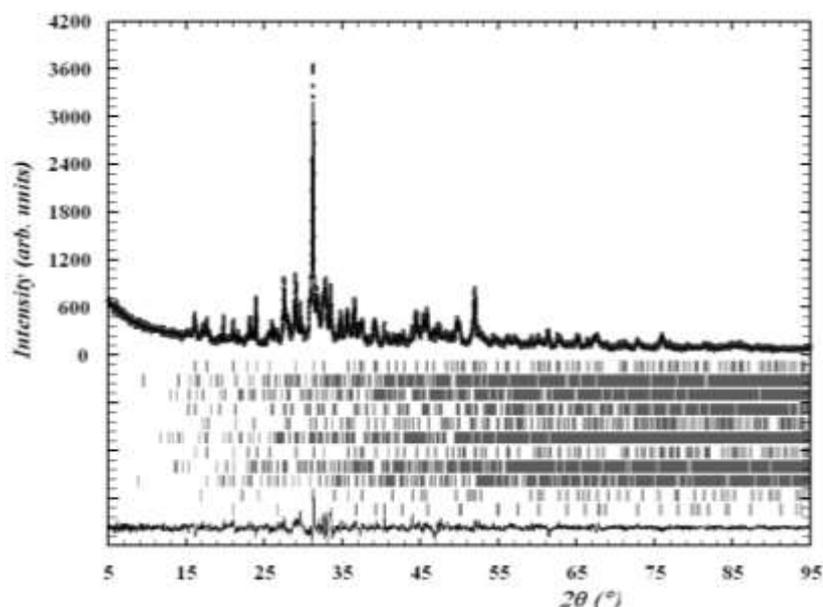


Рис. 47А. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы ШЩВ, полученного на основе фракции 2,5-5,0 мм отвального доменного шлака ММК и 20 %-ого раствора NaOH, через 90 суток твердения. Порядок следования фаз на штрих-диаграммах сверху вниз: геленит, бредигит, ранкинит, псевдоволластонит, пирссонит, киллалаит, окерманит, микроклин, мусковит, доломит, кварц

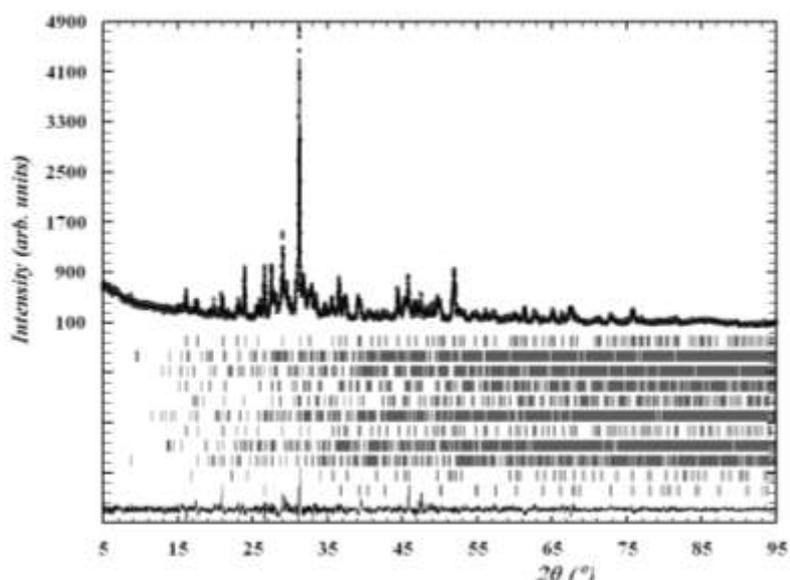


Рис. 48А. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы ШЩВ, полученного на основе фракции 2,5-5,0 мм отвального доменного шлака ММК и 20 %-ого раствора NaOH, через 28 суток твердения. Порядок следования фаз на штрих-диаграммах сверху вниз: геленит, бредигит, ранкинит, псевдоволластонит, пирссонит, киллалаит, окерманит, микроклин, мусковит, доломит, кварц

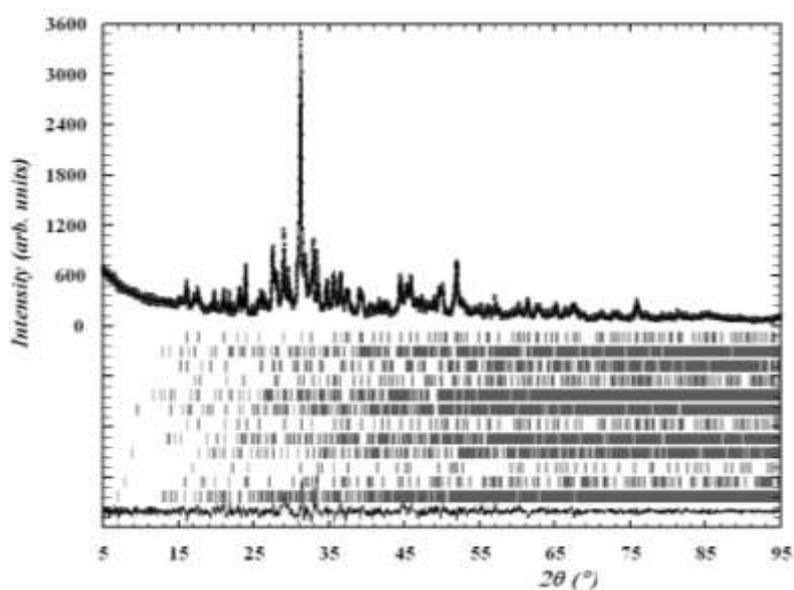


Рис. 49А. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы ШЩВ, полученного на основе фракции >10 мм отвального доменного шлака АМК и 20 %-ого раствора NaOH, через 90 суток твердения. Порядок следования фаз на штрих-диаграммах сверху вниз: геленит, ранкинит, псевдоволластонит, пирссонит, киллалаит, бредигит, окерманит, микроклин, мусковит, доломит, хайбонит, деллаит

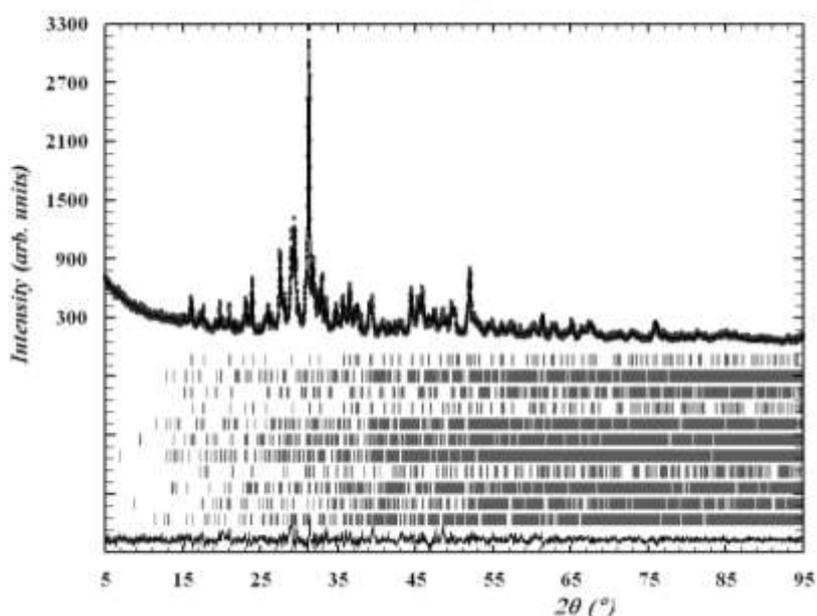


Рис. 50А. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы ШЩВ, полученного на основе фракции >10 мм отвального доменного шлака АМК и 20 %-ого раствора NaOH, через 28 суток твердения. Порядок следования фаз на штрих-диаграммах сверху вниз: геленит, ранкинит, псевдоволластонит, окерманит, киллалаит, бредигит, деллаит, пирссонит, микроклин, мусковит, пектолит

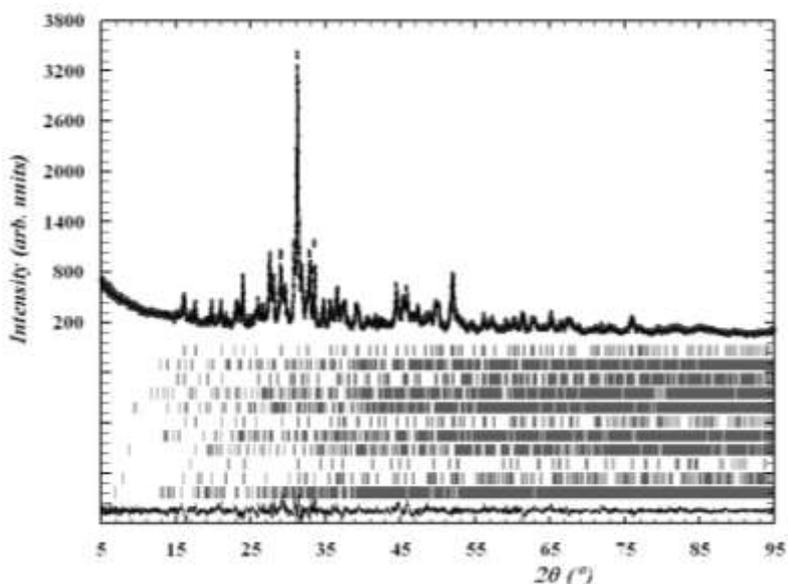


Рис. 51А. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы ШВ, полученного на основе фракции >10 мм отвального доменного шлака АМК и воды, через 90 суток твердения. Порядок следования фаз на штрих-диаграммах сверху вниз: геленит, ранкинит, псевдоволластонит, киллалаит, бредигит, окерманит, микроклин, мусковит, доломит, хайбонит, деллаит

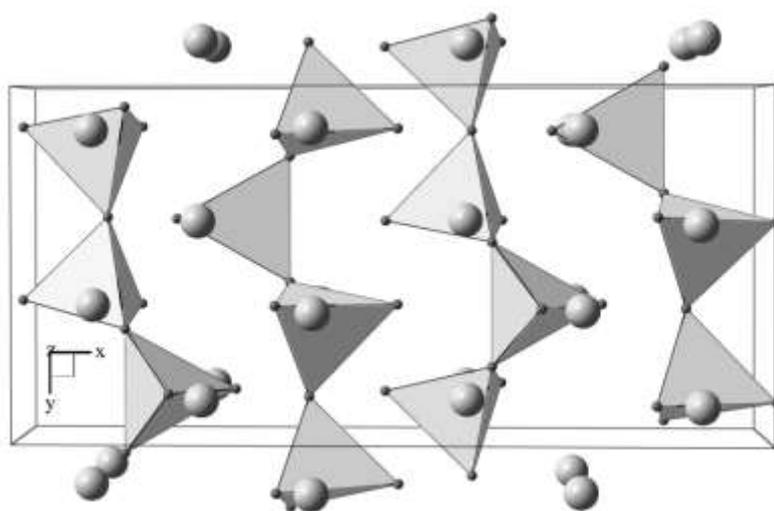


Рис. 52А. Структура параволластонита CaSiO_3 (моноклинный, пр. гр. $P2_1/n$, $a=15,409$; $b=7,322$; $c=7,063$ Å; $\beta=95,30$ [194])

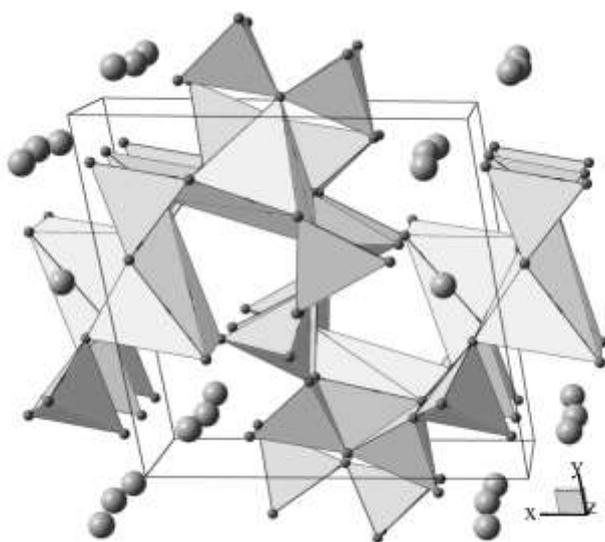


Рис. 53А. Структура девитрита $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ (триклинный, пр. гр. $P-1$, $a=10,123$; $b=10,569$; $c=7,117$ Å; $\alpha=109,71$; $\beta=98,24$; $\gamma=78,15^\circ$ [195])

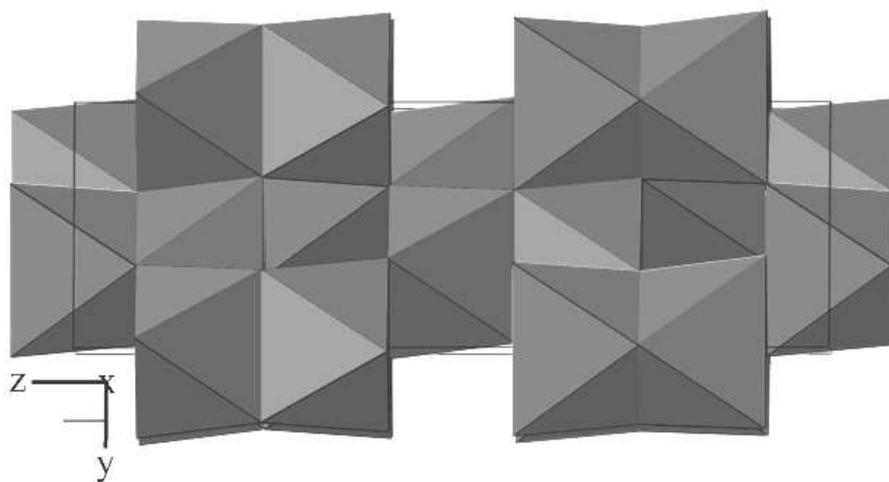


Рис. 54А. Структура гематита Fe_2O_3 [196]

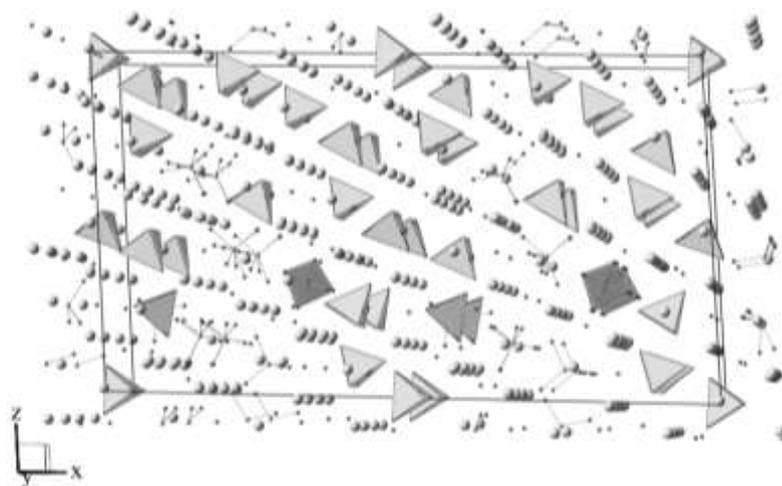


Рис. 55А. Структура хатрурита Ca_3SiO_5 (моноклинный, пр. гр. Cm , $a=33,108$; $b=7,035$; $c=18,521 \text{ \AA}$; $\beta=94,13^\circ$ [197]). Структура частично частично разупорядочена, полиэдры кальция не показаны

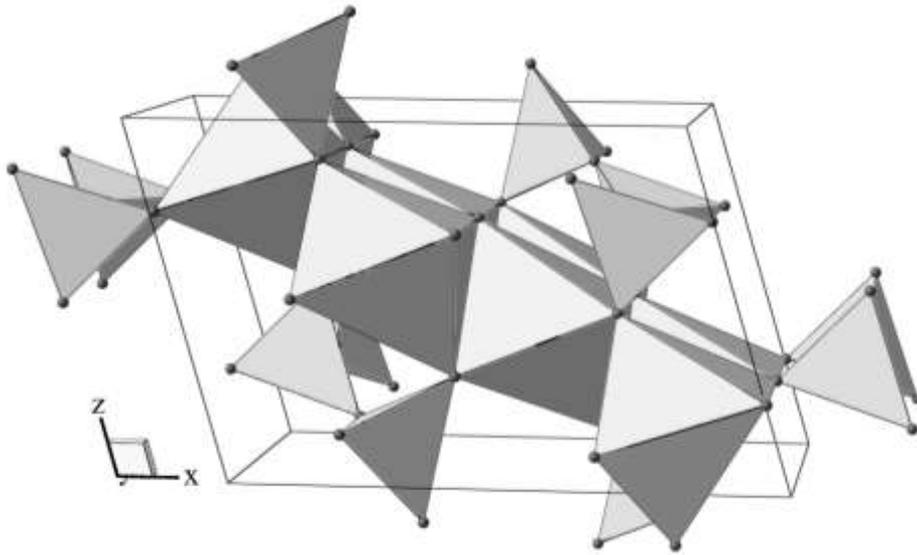


Рис. 56А. Структура фошагита $\text{Ca}_4(\text{Si}_3\text{O}_9)(\text{OH})_2$ (триклинный, пр. гр. $P-1$, $a=10,466$; $b=7,319$; $c=6,9744 \text{ \AA}$; $\alpha=90,13$; $\beta=107,586$; $\gamma=89,84^\circ$ [198])

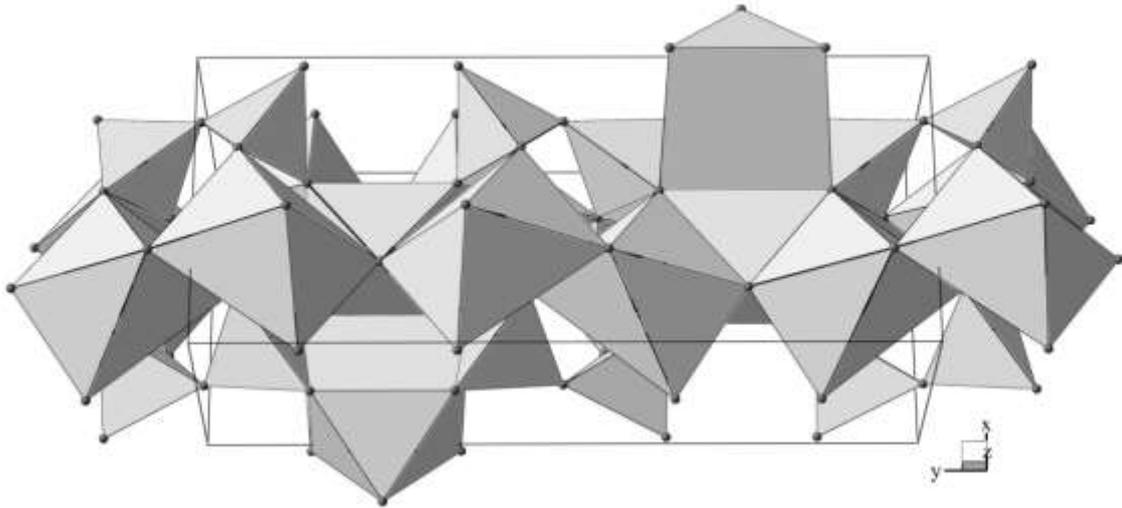


Рис. 57А. Структура киллалаита $\text{Ca}_{6,43}\text{Si}_4\text{O}_{16}\text{H}_{3,17}$ (моноклинный, пр. гр. $P2_1/m$, $a=6,807$; $b=15,459$; $c=6,811 \text{ \AA}$; $\beta=97,76^\circ$ [199])

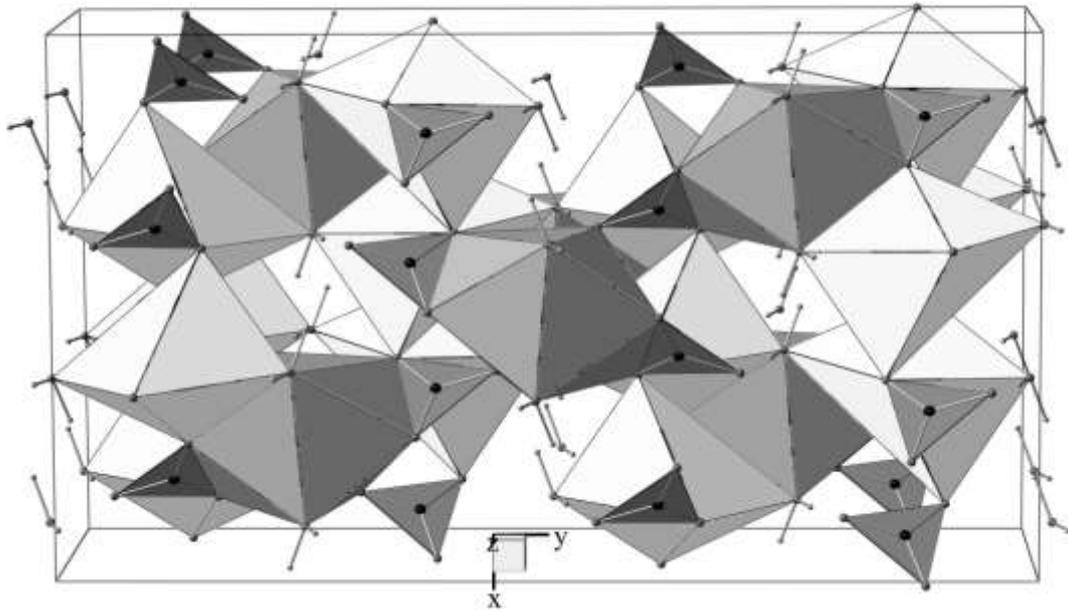


Рис. 58А. Структура пирсонита $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (ромбический, пр. гр. $Fdd2$, $a=11,340$; $b=20,096$; $c=6,034$ Å [200])

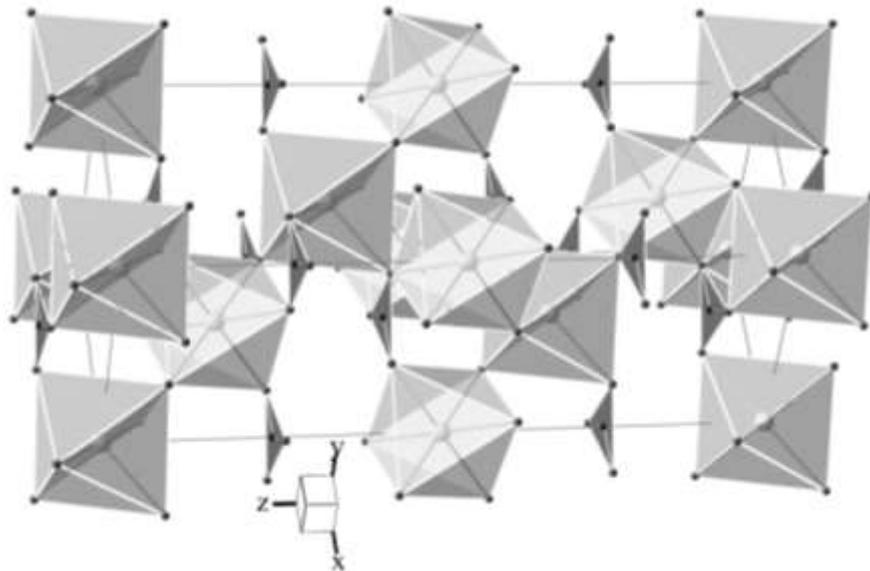


Рис. 59А. Структура кальцита CaCO_3 (тригональный, пр. гр. $R-3c$, $a=4,988$; $c=17,068$ Å [201])

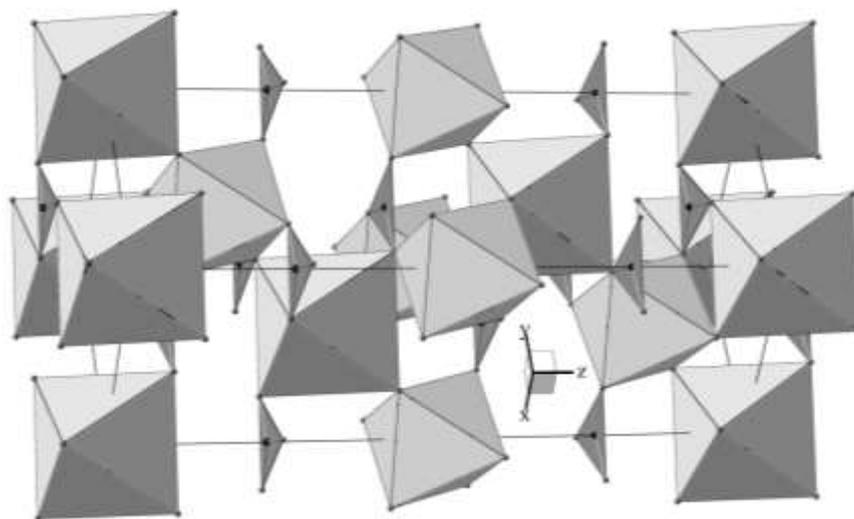


Рис. 60А. Структура доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (тригональный, пр. гр. $R\bar{3}$, $a=4,808$; $c=16,022 \text{ \AA}$ [202])

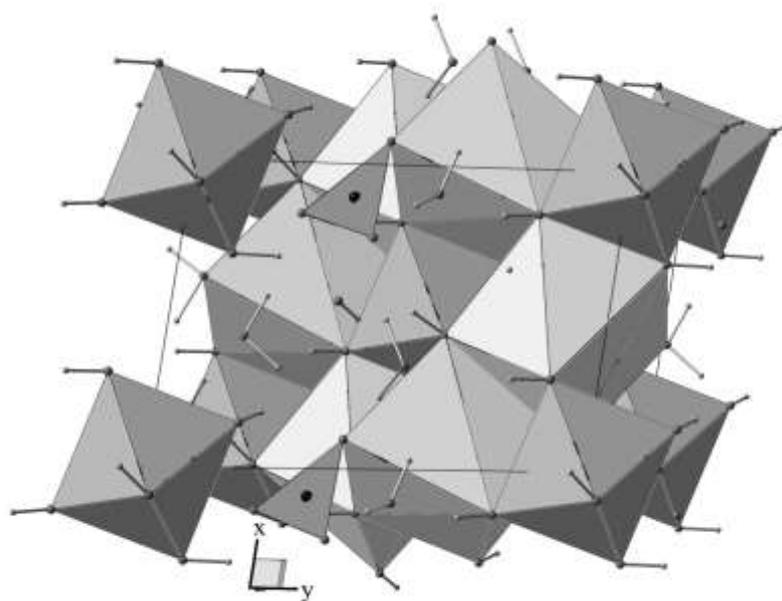


Рис. 61А. Структура $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5$ (триклинный, пр. гр. $P1$, $a=5,7747$; $b=8,4689$; $c=9,923 \text{ \AA}$; $\alpha=64,77$; $\beta=82,75$; $\gamma=81,43^\circ$ [203])

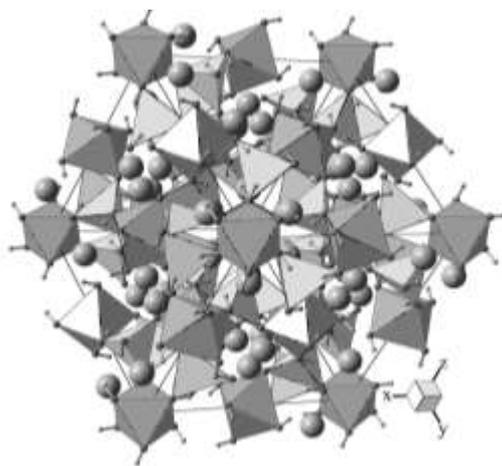


Рис. 62А. Структура гидроандрадита $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_{1,15}\text{O}_{4,6}(\text{OH})_{7,4}$ (кубический, пр. гр. $Ia\bar{3}d$, $a=12,49$ [204]). Координационные полиэдры кальция не показаны. Позиции кремния в тетраэдрах заполнены на 38 %, в случае отсутствия кремния вершины тетраэдров заняты гидроксильными группами. Позиции железа в октаэдрах и кальция (полиэдры не показаны) заполнены полностью

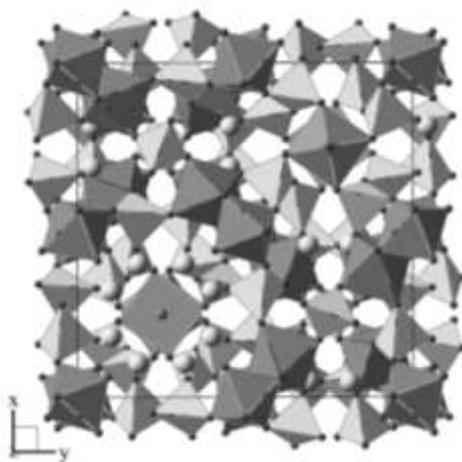


Рис. 63А. Структура везувианита $\text{Ca}_{19,06}(\text{Al}_{8,82}\text{Mg}_{2,71}\text{Fe}_{1,45}\text{Ti}_{0,16})(\text{SiO}_4)_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_4\text{O}(\text{OH})((\text{OH})_{6,56}\text{F}_{1,44})$ (тетрагональный, пр. гр. $P4/nnc$, $a=15,533$ Å; $c=11,785$ Å [205]). Кремний находится в тетраэдрах, алюминий – в октаэдрах. Железо частично находится в пирамидальной координации. Атомы кальция находятся в каналах, образованных кремниевыми и алюминиевыми полиэдрами, и частично – вблизи атомов железа. Магний и титан частично замещают железо и алюминий в их позициях, фтор частично замещает гидроксильные группы, находящиеся в алюминиевых октаэдрах (атомы водорода не показаны)

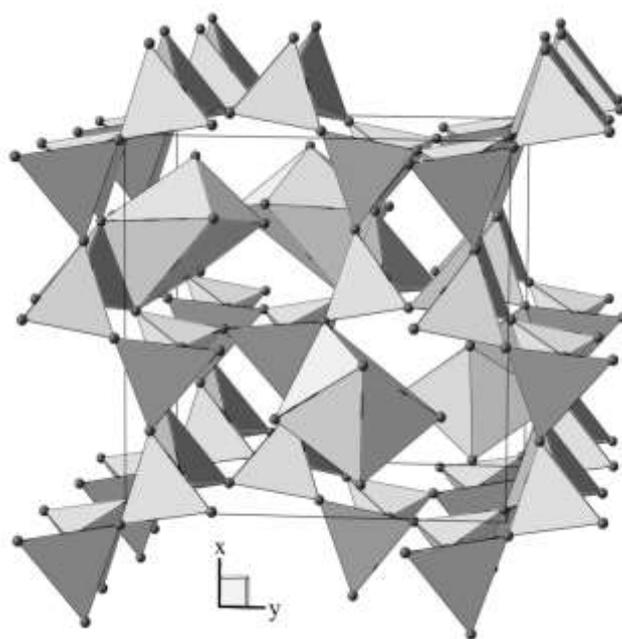


Рис. 64А. Структура жисмондина $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})_4$ (моноклинный, пр. гр. $P2_1/c$, $a=10,02$; $b=10,62$; $c=9,84$ Å; $\beta=92,42^\circ$ [206])

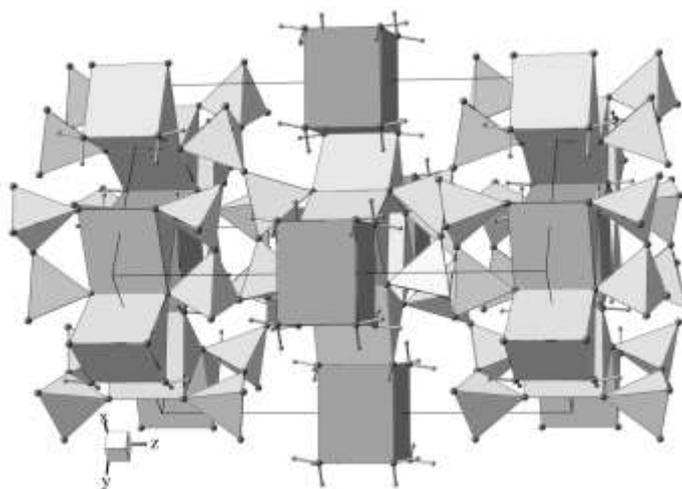


Рис. 65А. Структура фторапофиллита $\text{KCa}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{F}(\text{H}_2\text{O})_8$ (тетрагональный, пр. гр. $C2/m$, $a=8,985$; $c=15,800$ Å [207])

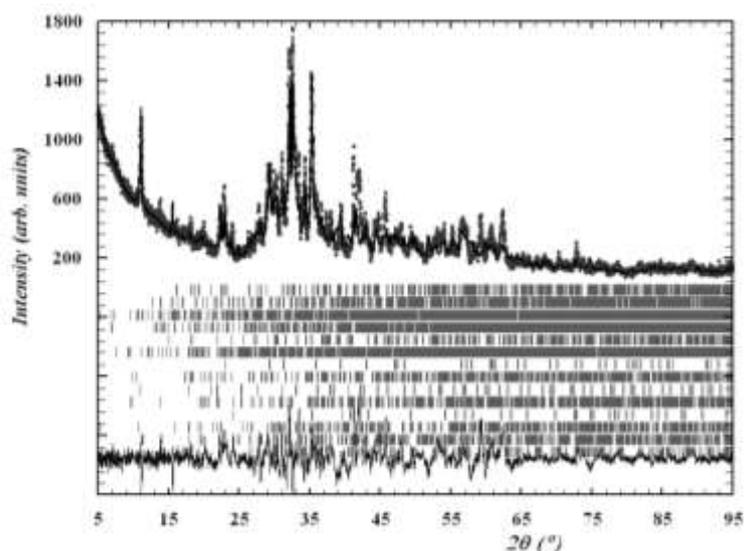


Рис. 66А. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы ШЦВ, полученного на основе средней пробы отвального доменного шлака «АрселорМиттал» и СЦП, через 28 суток твердения. Порядок следования фаз на штрих-диаграммах сверху вниз: ларнит, ранкинит, хатрурит, деллаит, наколит, гидрокалюмит, кальцит, рихтерит, нортупит, клиноэнстатит, гематит, $\text{Ca}_2\text{Fe}_9\text{O}_{13}$, фторапофиллит, доусонит

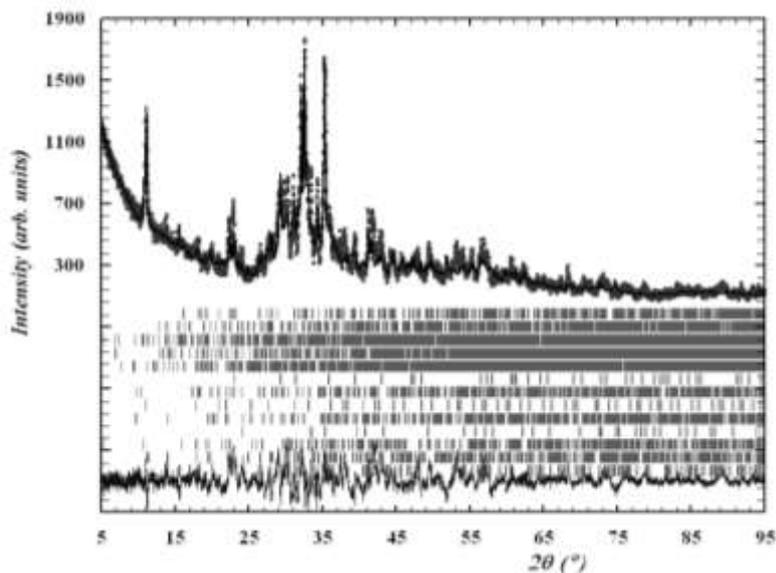


Рис. 67А. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы ШЦВ, полученного на основе средней пробы отвального доменного шлака «АрселорМиттал» и СЦП, через 90 суток твердения. Порядок следования фаз на штрих-диаграммах сверху вниз: ларнит, ранкинит, хатрурит, деллаит, гидрокалюмит, кальцит, рихтерит, нортупит, клиноэнстатит, гематит, $\text{Ca}_2\text{Fe}_9\text{O}_{13}$, фторапофиллит, доусонит

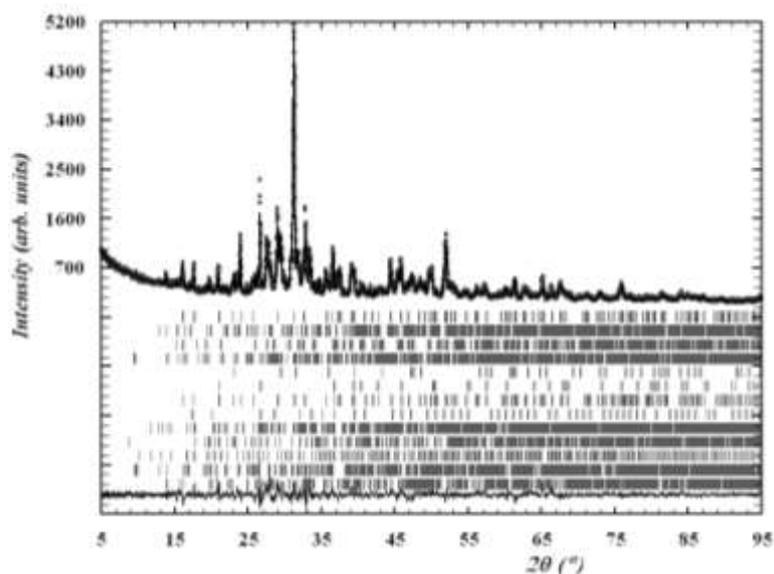


Рис. 68А. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы ШЦВ, полученного на основе фракции 2,5-5,0 мм отвального доменного шлака ММК и СЦП, через 28 суток твердения. Порядок следования фаз на штрих-диаграммах сверху вниз: геленит, ранкинит, псевдоволластонит, бредигит, кальцит, кварц, окерманит, катокит, киллалаит, мусковит, $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$, стеллерит, гейлюссит

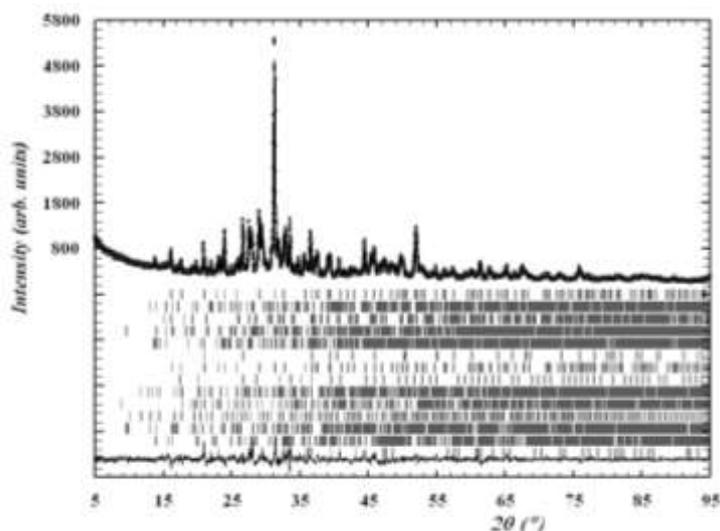


Рис. 69А. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы ШЦВ, полученного на основе фракции 2,5-5,0 мм отвального доменного шлака ММК и СЦП, через 90 суток твердения. Порядок следования фаз на штрих-диаграммах сверху вниз: ларнит, хатрурит, бредигит, гидроандрадит, $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5$, ранкинит, клиноэнстатит, гематит, фошагит, $\text{Ca}_2\text{Fe}_9\text{O}_{13}$, $\text{Ca}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{33}$

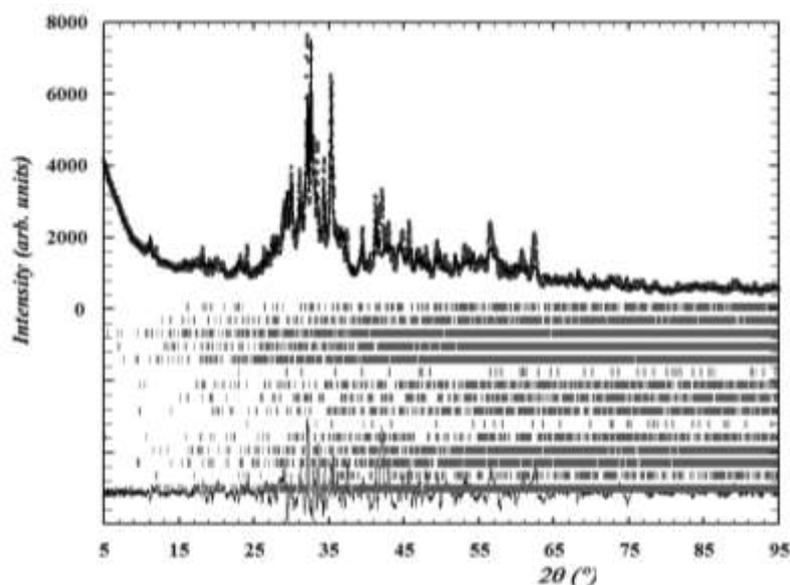


Рис. 70А. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы ШЦВ, полученного на основе средней пробы отвального доменного шлака «АрселорМиттал» и метасиликата натрия, через 28 суток твердения. Порядок следования фаз на штрих-диаграммах сверху вниз: ларнит, ранкинит, хатрурит, деллаит, гидрокальюмин, кальцит, рихтерит, псевдоволластонит, клиноэнстатит, гематит, $\text{Ca}_2\text{Fe}_9\text{O}_{13}$, параволластонит, бредигит, сребродольскит

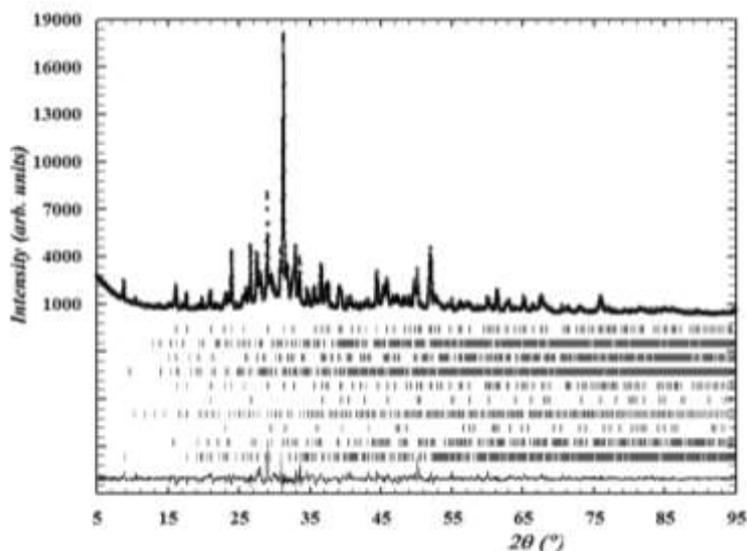


Рис. 71А. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы ШЦВ, полученного на основе фракции 2,5-5,0 мм отвального доменного шлака ММК и метасиликата натрия, через 28 суток твердения. Порядок следования фаз на штрих-диаграммах сверху вниз: геленит, ранкинит, псевдоволластонит, бредигит, окерманит, кварц, $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$, кальцит, кальцио-оливин, мусковит

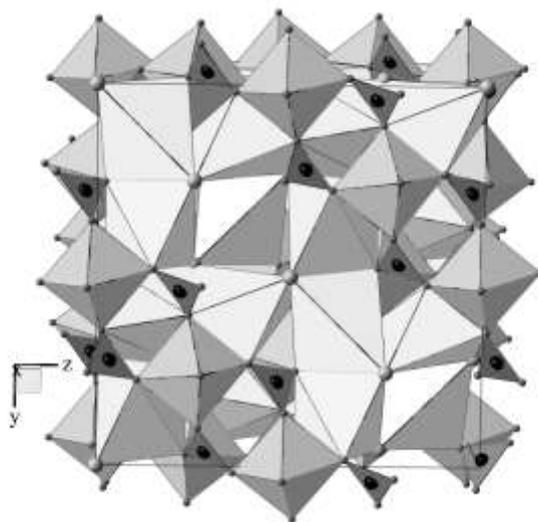


Рис. 72А. Структура нортрупита $\text{Na}_3\text{Mg}(\text{CO}_3)_2\text{Cl}$ (кубический, пр. гр. $Fd\bar{3}$, $a=14,069 \text{ \AA}$ [208])

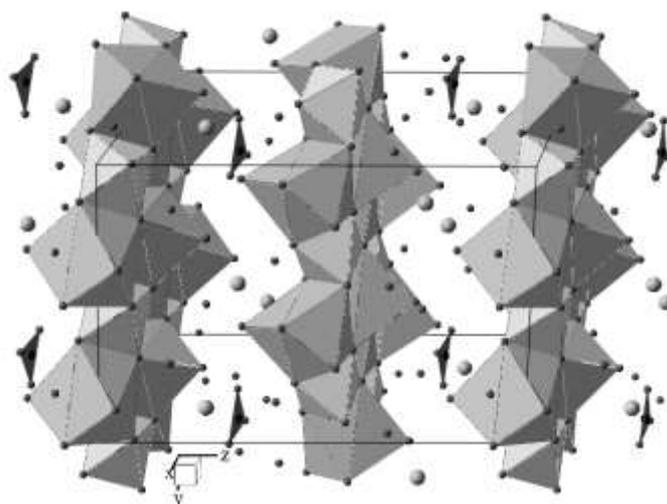
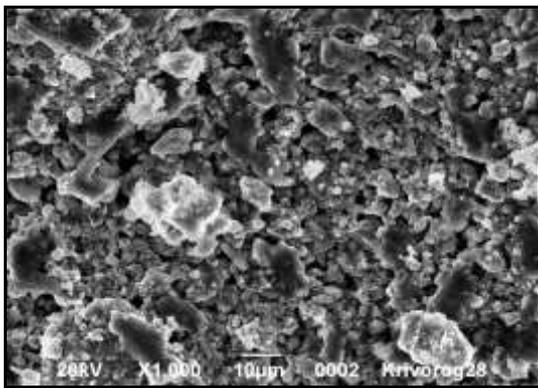
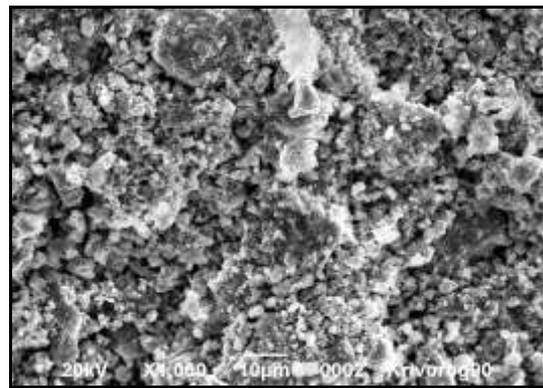


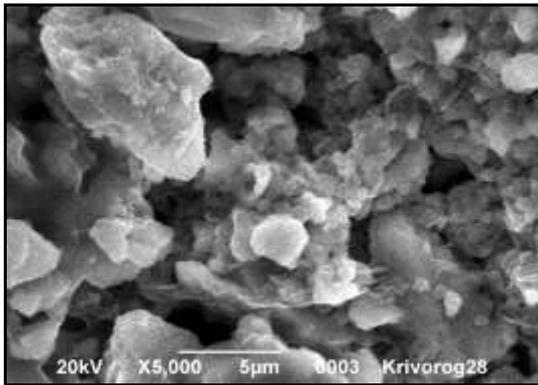
Рис. 73А. Структура гидрокалюмита $\text{Ca}_8\text{Al}_4(\text{OH})_{24}(\text{CO}_3)\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_{176}(\text{H}_2\text{O})_8$ (моноклинный, пр. гр. $P2/c$, $a=10,020$; $b=11,501$; $c=16,286 \text{ \AA}$; $\beta=104,22^\circ$ [209])



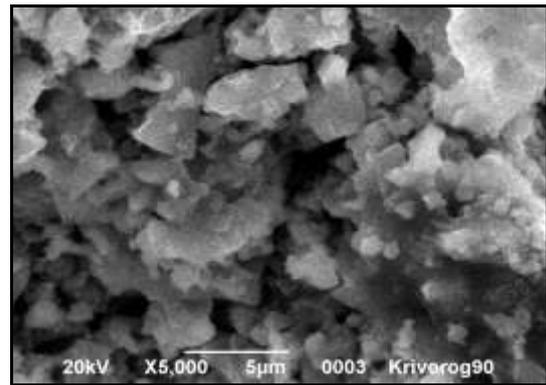
а



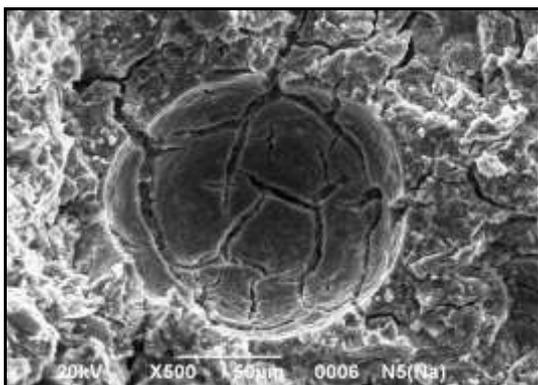
б



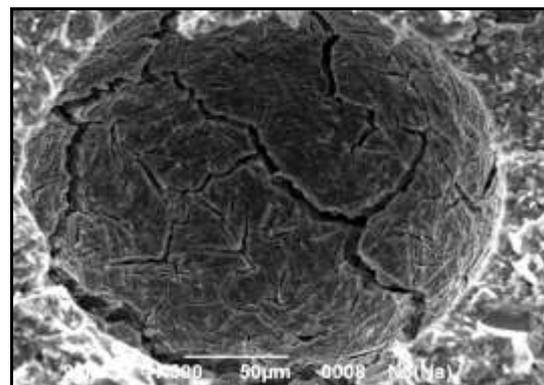
в



г



д



е

Рис. 74А. Микрофотографии поверхности частиц ШЩВ, полученных на основе отвальных доменных шлаков «АрселорМиттал» (а-г, е) и ММК (д) и щелочных компонентов: а-г – СЩП; д, е – метасиликата натрия в периоды твердения, сут: а, в, д, е – 28; б, г – 90 при увеличениях а, б – $\times 1000$; в, г – $\times 5000$; д, е – $\times 500$

Массовые доли оксидов элементов в ШЩВ, полученных на основе фракций доменных шлаков и различных щелочных агентов по результатам рентгенофазового анализа

Оксид	Массовая доля (%) оксидов элементов в ШЩВ, полученных на основе фракций шлаков металлургических предприятий, щелочных агентов, через интервал твердения (сут.)											
	ДМК, средняя проба, NaOH, 90 сут.	«АрселорМиттал», гранулир., >10 мм, 90 сут.		«АрселорМиттал», отвальн., средняя проба			«Запорож- сталь», >20 мм, 90 сут.		ММК, 2,5-5,0 мм		АМК, >10 мм, 90 сут.	
		NaOH	H ₂ O	NaOH, 90 сут.	H ₂ O, 90 сут.	Na ₂ O nSiO ₂ , 28 сут.	NaOH, 90 сут.	H ₂ O, 90 сут.	NaOH, 90 сут.	Na ₂ O nSiO ₂ , 28 сут.	NaOH	H ₂ O
SiO ₂	32,1	37,3	39,5	24,2	30,3	33,2	37,0	37,9	32,2	34,1	31,7	36,9
CaO	49,5	52,4	47,6	45,9	46,4	44,4	41,2	41,8	49,8	44,5	44,5	45,2
Al ₂ O ₃	13,0	2,2	4,0	3,8	2,4	0,7	10,2	14,2	23,4	17,6	12,5	12,5
Fe ₂ O ₃	-	-	-	11,8	9,3	9,2	2,9	0,9	0,05	0,04	0,9	0,7
MgO	1,3	1,4	1,4	3,2	5,1	5,9	2,9	1,6	1,1	0,9	1,7	2,1
Na ₂ O	-	0,45	0,45	-	0,3	0,4	-	-	2,4	0,9	2,3	0,01
K ₂ O	-	-	-	-	0,5	0,5	1,5	1,4	0,5	0,1	0,5	1,4
MnO	-	-	-	-	-	-	0,9	-	-	-	-	-
TiO ₂	-	-	-	-	0,08	-	-	-	-	-	-	-
CO ₂	4,5	6,3	7,4	1,6	4,6	4,2	2,5	1,3	3,8	1,9	4,1	1,0

Массовые доли оксидов элементов в ШЩВ, полученных на основе фракций доменных шлаков и различных щелочных агентов по результатам микрорентгеновского анализа

Оксид	Массовая доля (%) оксидов элементов в ШЩВ, полученных на основе фракций шлаков металлургических предприятий, щелочных агентов, через интервал твердения (сут.)											
	ДМК, средняя проба, NaOH, 90 сут.	«АрселорМиттал», гранулир., >10 мм, 90 сут.		«АрселорМиттал», отвалн., средняя проба			«Запорож-сталь», >20 мм, 90 сут.		ММК, 2,5-5,0 мм		АМК, >10 мм, 90 сут.	
		NaOH	H ₂ O	NaOH, 90 сут.	H ₂ O, 90 сут.	Na ₂ O <i>n</i> SiO ₂ , 28 сут.	NaOH, 90 сут.	H ₂ O, 90 сут.	NaOH, 90 сут.	Na ₂ O <i>n</i> SiO ₂ , 28 сут.	NaOH	H ₂ O
SiO ₂	26,9	24,6	22,5	12,9	10,3	34,3	28,9	24,0	27,4	22,8	27,5	23,5
CaO	58,5	36,5	38,9	50,6	61,7	28,9	54,6	62,6	57,7	30,6	57,4	63,6
Al ₂ O ₃	3,4	3,8	3,7	0,7	0,6	5,1	3,7	3,1	3,9	1,5	3,5	2,8
Fe ₂ O ₃	3,3	8,0	8,5	25,6	21,9	0,7	3,1	4,8	3,6	12,2	6,3	5,5
MgO	2,4	2,3	2,9	1,6	1,3	2,7	2,0	1,6	1,9	2,3	2,2	1,8
Na ₂ O	1,1	2,3	1,7	1,3	0,2	9,3	1,4	0,01	1,8	10,1	0,9	0,01
K ₂ O	0,6	1,1	1,0	0,1	0,2	0,6	1,0	0,7	1,0	-	0,5	0,5
MnO	0,9	8,1	6,6	6,1	3,2	0,3	1,0	0,8	1,2	2,1	0,2	0,35
TiO ₂	-	-	-	-	-	0,3	-	-	-	0,3	-	-
SO ₃	2,6	1,2	1,3	0,5	0,4	2,4	3,5	2,0	1,6	0,65	1,5	1,9
Cl ₂ O	0,3	12,2	13,0	0,6	0,1	-	0,7	0,6	0,01	-	0,05	-
CO ₂						15,6				16,4		

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
РАСЧЕТ КЛАССА ОПАСНОСТИ ФРАКЦИЙ ДОМЕННЫХ
ШЛАКОВ

Отвальный доменный шлак «Запорожсталь» (фракция >20 мм). В таблице 1Б приведены исходные данные и расчетные значения K_i компонентов шлака, согласно которым рассчитан суммарный индекс опасности шлака. Выбираем три наименьшие значения индексов токсичности: $K_1=9,02 < K_2=13,6 < K_3=27,0$. Так как не выполняется условие $2K_1 > K_3$, то суммарный индекс опасности рассчитываем по значениям $K_1=9,02$ и $K_2=13,6$:

$$K_{\Sigma} = \frac{1}{4} (9,02 + 13,6) = 5,7.$$

Согласно таблице 2.18 фракция >20 мм отвального доменного шлака «Запорожсталь» относится к III классу опасности (умеренно опасные).

Таблица 1Б

Исходные данные для расчета индексов токсичности компонентов отвального доменного шлака (фракция > 20 мм) «Запорожсталь»

№	Фаза	C_b , т/т	K_i
1	SiO ₂	0,033	112,1
2	α -2CaO·SiO ₂ бредигит	0,272	13,6
3	2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ геленит	0,41	9,02
4	2CaO·MgO·2SiO ₂ окерманит	0,034	108,8
5	α -CaO·SiO ₂ псевдоволластонит	0,114	32,4
6	3CaO·2SiO ₂ ранкинит	0,137	27,0

Отвальный доменный шлак ДМК (средняя проба). Из таблицы 2Б выбираем наименьшие значения индексов токсичности: $K_1=11,2 < K_2=15,4 < K_3=22,4$. Условие: $2K_1 > K_3$ не выполняется, поэтому расчет суммарного индекса токсичности ведут по $K_1=11,2$ и $K_2=15,4$:

$$K_{\Sigma} = \frac{1}{4} (11,2 + 15,4) = 6,7.$$

Согласно таблице 2.18 отвальный доменный шлак (средняя проба) ДМК относится к III классу опасности (умеренно опасные).

Исходные данные для расчета индексов токсичности компонентов средней пробы отвального доменного шлака ДМК

№	Фаза	$C_{в, т/т}$	K_i
1	$Ca_{14}Mg_2(SiO_4)_8$ бредигит	0,078	47,4
2	$Ca_2Al_2SiO_7$ геленит	0,33	11,2
3	$Ca_2MgSi_2O_7$ окерманит	0,042	88,1
4	$CaSiO_3$ псевдоволластонит	0,165	22,4
5	$Ca_3Si_2O_7$ ранкинит	0,055	67,3
6	$Ca_3MgSi_2O_8$ мервинит	0,24	15,4
7	$Ca_6(Si_2O_7)(SiO_4)(OH)_2$ деллаит	0,089	41,6

Отвальный доменный шлак «АрселорМиттал» (средняя проба). Выбираем наименьшие значения индексов токсичности: $K_1=11,6 < K_2=12,4 < K_3=23,1$ (таблица 3Б). Так как условие: $2K_1 > K_3$ не выполняется, то в дальнейшем расчете используем два значения $K_1=11,6$ и $K_2=12,4$:

$$K_{\Sigma} = \frac{1}{4} (11,6 + 12,4) = 6,0.$$

Согласно таблице 2.18 средняя проба отвального доменного шлака «АрселорМиттал» относится к III классу опасности (умеренно опасные).

Исходные данные для расчета индексов токсичности компонентов средней пробы отвального доменного шлака «АрселорМиттал»

№	Фаза	$C_{в, т/т}$	K_i
1	$Ca_{14}Mg_2(SiO_4)_8$ бредигит	0,016	231,2
2	$Ca_2MgSi_2O_7$ окерманит	0,1	36,1
3	$Ca_3Si_2O_7$ ранкинит	0,16	23,1
4	β - Ca_2SiO_4 ларнит	0,32	11,6
5	$MnFe_2O_4$ яacobсит	0,085	43,5
6	$Ca_2Fe_2O_5$ сребродольскит	0,298	12,4
7	$KAlSi_3O_8$ микроклин	0,025	147,1

Гранулированный доменный шлак «АрселорМиттал» (фракция >10 мм). K_i рассчитываем отдельно для ингредиентов фракции >10 мм разного цвета (таблица 4Б). Выбираем наименьшие значения индексов токсичности: $K_1=6,6 < K_2=12,8 < K_3=38,9$ для фракции

белого цвета. Так как условие: $2K_1 > K_3$ не выполняется, то в дальнейшем расчете используем два значения $K_1=6,6$ и $K_2=12,8$:

$$K_{\Sigma 1} = \frac{1}{4}(6,6+12,8)=4,9.$$

Для фракции серого цвета выбираем наименьшие значения индексов токсичности: $K_1=11,4 < K_2=15,1 < K_3=24,5$. Так как условие: $2K_1 > K_3$ не выполняется, то в дальнейшем расчете используем два значения $K_1=11,4$ и $K_2=15,1$:

$$K_{\Sigma 2} = \frac{1}{4}(11,4+15,1)=6,6.$$

Усредняем значения коэффициентов K_i , исходя из равного содержания фракций различного цвета:

$$K_{\Sigma} = \frac{1}{2}(K_{\Sigma 1} + K_{\Sigma 2})=5,7.$$

Таблица 4Б

Исходные данные для расчета индексов токсичности компонентов гранулированного доменного шлака «АрселорМиттал» (фракция >10 мм)

№	Фаза	C_b (т/т) во фракции >10 мм цвета		K_i во фракции >10 мм цвета	
		белого	серого	белого	серого
1	CaCO ₃ кальцит	0,053	0,332	71,3	11,4
2	CaS ольдгамит	0,0048	0,151	770,6	24,5
3	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ геленит	0,559	0,245	6,6	15,1
4	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ окерманит	0,095	0,055	38,9	67,3
5	CaSiO ₃ псевдоволластонит	-	0,043	-	86,02
6	Ca ₃ Si ₂ O ₇ ранкинит	0,289	0,048	12,8	77,06
7	Ca ₃ MgSi ₂ O ₈ мервинит	-	0,061	-	60,6
8	KAlSi ₃ O ₈ микроклин	-	0,065	-	56,9

Согласно таблице 2.18 гранулированный доменный шлак «АрселорМиттал» (фракция >10 мм) относится к III классу опасности (умеренно опасные).

Отвальный доменный шлак ММК (фракция 2,5-5,0 мм). Из таблицы 5Б выбираем наименьшие значения индексов токсичности: $K_1=15,1 < K_2=15,2 < K_3=24,7$. Так как не выполняется условие

$2K_1 > K_3$, то суммарный индекс опасности рассчитываем по значениям $K_1=15,1$ и $K_2=15,2$:

$$K_{\Sigma} = \frac{1}{4} (15,1 + 15,2) = 7,6.$$

Согласно таблице 2.18 фракция 2,5-5,0 мм доменного шлака ММК относится к III классу опасности (умеренно опасные).

Таблица 5Б

Исходные данные для расчета индексов токсичности компонентов отвального доменного шлака (фракция 2,5-5,0 мм) ММК

№	Фаза	C_b , т/т	K_i
1	SiO ₂ кварц	0,245	15,1
2	Ca ₁₄ Mg ₂ (SiO ₄) ₈ бредигит	0,039	94,8
3	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ окерманит	0,244	15,2
4	CaSiO ₃ псевдоволластонит	0,0539	68,6
5	Ca ₃ Si ₂ O ₇ ранкинит	0,12	30,8
6	KAlSi ₃ O ₈ микроклин	0,15	24,7
7	(Mg _{0,56} Fe _{0,44}) ₂ (Si ₂ O ₆) энстатит	0,085	43,5
8	K _{0,94} Na _{0,06} Al _{1,83} Fe _{0,17} Mg _{0,03} (Al _{0,91} Si _{3,09} O ₁₀)(OH) _{1,65} O _{0,12} F _{0,23} мусковит	0,065	56,9

Отвальный доменный шлак АМК (фракция >10 мм). Выбираем наименьшие значения индексов токсичности: $K_1=11,63 < K_2=18,78 < K_3=25,2$ (таблица 6Б). Так как не выполняется условие $2K_1 > K_3$, то суммарный индекс опасности рассчитываем по значениям $K_1=11,63$ и $K_2=18,78$:

$$K_{\Sigma} = \frac{1}{4} (11,63 + 18,78) = 7,6.$$

Согласно таблице 2.18 фракция > 10 мм доменного шлака АМК относится к III классу опасности (умеренно опасные).

**Исходные данные для расчета индексов токсичности компонентов
отвального доменного шлака (фракция > 10 мм) АМК**

№	Фаза	C_v , т/т	K_i
1	SiO ₂ кварц	0,011	336,27
2	CaCO ₃ кальцит	0,026	145,2
3	Ca ₁₄ Mg ₂ (SiO ₄) ₈ бредигит	0,087	42,5
4	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ геленит	0,318	11,63
5	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ окерманит	0,147	25,2
6	CaSiO ₃ псевдоволластонит	0,197	18,78
7	Ca ₃ Si ₂ O ₇ ранкинит	0,138	26,8
8	CaSO ₄ ·2H ₂ O гипс	0,038	94,45
9	KAlSi ₃ O ₈ микроклин	0,027	137
10	Ca _{19,06} (Al _{8,82} Mg _{2,71} Fe _{1,45} Ti _{0,16})(SiO ₄) ₁₀ (Si ₂ O ₇) ₄ O(OH)(OH) _{6,56} F _{1,44}) везувианит	0,011	336,27

ПРИЛОЖЕНИЕ В
ГИГИЕНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ ВОД И
ПОЧВ

Гигиенические требования к качеству вод [210]

Металл	ПДК _{хоз-пит.} , мг/дм ³	Сточные воды на биол. очистку	Лимитирующий показатель вредности	ПДК _{р.х.} , мг/дм ³	Лимитирующий показатель вредности	Класс опасности
Mn	0,1	3,0	органолептический	0,01	токсический	3
Ti	0,1	0,1	общесанитарный	-	-	3

ПДК Mn в почве и допустимые уровни их содержания по показателям вредности [163]

Металл	Форма содержания	ПДК _п с учетом фона, мг/кг	Уровни показателей вредности (K_1 - K_4) и максимальный из них (K_{max}), мг/кг				Класс опасности
			K_1 транслокационный	миграционный		K_4 общесанитарный	
				K_2 водный	K_3 воздушный		
Mn чернозем	Подвижные формы, извлекаемые ацетатно- аммонийным буфером	140	320	1860	-	140	3
Mn чернозем	0,1 Н Н ₂ SO ₄	700	1600	9300	-	700	3
Mn	валовая	1500	3500	15000	-	1500	3

Критерии оценки степени загрязнения почв неорганическими веществами [163]

Содержание в почве (мг/кг)	Категория загрязнения почвы		
	1 класс	2 класс	3 класс
Класс опасности вещества	1 класс	2 класс	3 класс
$>K_{max}$	Очень сильная	Очень сильная	Сильная
От ПДК до K_{max}	Очень сильная	Сильная	Средняя
От 2 фоновых значений до ПДК	Слабая	Слабая	Слабая

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Волженский А. В. Применение зол и шлаков в производстве строительных материалов / Волженский А. В., Иванов И. Л., Виноградов Б. Н. – М.: Стройиздат, 1984. – 216 с.
2. Мелешкин Н. Г. Промышленные отходы и окружающая среда / Мелешкин Н. Г., Степанов В. Н. – К.: Наукова думка, 1980. – 179 с.
3. Клименко М. О. Техноэкология / М. О. Клименко, И. И. Залесский. – К.: ВЦ Академия, 2011. – 256 с.
4. Галецький Л. С. Новий потужний потенціал мінеральної сировини України / Л. С. Галецький, А. Д. Пилипчук // Економіка природокористування і охорони довкілля. – К.: РВПС України НАН України, 2000. – С. 85–87.
5. Касимов А. М. Эколого-экономическая целесообразность утилизации отходов газоочисток доменного и сталеплавильного производств / А. М. Касимов, Л. В. Жадан, А. А. Романовский // Зб. наук. пр. Луган. нац. аграр. ун-ту. – Луганськ: Елтон-2, 2008. – № 81. – С. 470-476.
6. Касимов А. М. Основные мероприятия по ликвидации ущерба окружающей природной среде в районе размещения накопителей отходов металлургических заводов / А. М. Касимов // Черная металлургия. – 2011. – Вып. 12. – С. 70-72.
7. Касимов А. М. Пути сокращения ущерба окружающей среде при размещении шламонакопителей промышленных предприятий / А. М. Касимов, А. А. Романовский // Проблеми охорони навколишнього природного середовища та техногенної безпеки: зб. наук. пр. / УкрНДІЕП. – Х.: Факт, 2004. – С. 177-186.
8. Шламонакопители металлургических заводов – техногенная минерально-сырьевая база тяжелых металлов / А. М. Касимов, В. С. Бойко, В. В. Климанчук, [и др.] // Тр. VIII Конгресса сталеплави́льщикoв. – М.: МИСиС, 2005. – С. 631-633.
9. Касимов А. М. Шламонакопители металлургических заводов – техногенная минерально-сырьевая база тяжелых металлов (Zn, Pb, Fe) / А. М. Касимов // Металлургия-Интехэко. Инновационные технологии и экология: сб. докл. Междунар. конф. – М., 2008. – С. 57-60.
10. Бент О. И. Проблема минерально-сырьевого ресурсосбережения и оптимальные пути её решения в Украине / О. И. Бент // Экология и ресурсосбережение. – 1995. – № 2. – С. 26-28.

11. Бент О. И. Мониторинг промышленных отходов важный фактор ресурсосбережения / О. И. Бент // Экология и ресурсосбережение. – 1994. – № 2. – С. 51-53.

12. Міщенко В. С. Аналіз стану проблеми відходів / В. С. Міщенко, Б. О. Горлицький, Ю. П. Дробишев // Экология и ресурсосбережение. – 1995. – № 4. – С. 53-55.

13. Утилизация цинкосодержащих шламов газоочисток доменного и сталеплавильного производства / Касимов А. М., Леонова О. Е., Коваленко А. М. [и др.] // Материалы III междунар. конф. «Сотрудничество для решения проблемы отходов», 7-8 февр., 2006., г. Харьков. – Харьков, 2006. – С. 125-127.

14. Касимов А.М. Правовые аспекты украинской системы управления промышленными и твердыми бытовыми отходами / А. М. Касимов, К. А. Рассоха // Экология и промышленность. – 2013. – № 3. – С. 10-13.

15. Касимов А. М. Промышленные отходы. Технологии и оборудование. Проблемы и решения: учеб. пособие / А. М. Касимов, В. Т. Семенов, А. А. Романовский ; под ред. А. М. Касимова. – Харьков: ХНАГХ, 2007. – 412 с.

16. Современные проблемы и решения в системе управления опасными отходами: учеб. пособие / А. М. Касимов, В. Т. Семенов, Н. Г. Щербань, В. В. Мясоедов; под ред. А. М. Касимова. – Харьков: ХНАГХ, 2009. – 512 с.

17. Касимов А. М. Эколого-экономическая оценка освоения техногенного месторождения ценных компонентов / А. М. Касимов // Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов: сб. науч. тр. междунар. науч.-техн. конф., 10–14.06.02 г., г. Щелкино. В 2 т. Т. 2 / УкрГНТЦ «Энергосталь». – Харьков: Курсор, 2002. – С. 507-511.

18. Управление опасными промышленными отходами. Современные проблемы и решения: монография / А. М. Касимов, Л. Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ, В.И. ГОШИНСКИЙ, Д. В. СТАЛИНСКИЙ; под ред. А. М. Касимова. – Харьков: Изд. дом НТУ «ХПИ», 2009. – 512 с.

19. Семиноженко В. П. Промышленные отходы: проблемы и решения: монография / В. П. Семиноженко, Д. В. Сталинский, А. М. Касимов. – Харьков: Индустрия, 2011. – 544 с.

20. Горовой А. Ф. Твердые промышленные отходы Донбасса – нетрадиционный источник минерального сырья / А. Ф. Горовой, Н. А.

Горова // Сотрудничество для решения проблемы отходов: тез. докл. II Междунар. конф. – Харьков: ИД ИНЖЭК, 2005. – С. 142-146.

21. Економіка природокористування і охорони довкілля // Зб. наук. пр. міжнар. наук.-практ. конф. по управлінню відходами "Техноресурс-2000". – К.: РВПС України НАН України, 2000. – 200 с.

22. Державна Програма використання відходів виробництва і споживання на період до 2005 року: Постанова Кабінету Міністрів України № 668 від 28 червня 1997 р.

23. Земля тривоги нашої. За матеріалами національної доповіді про стан навколишнього природного середовища в Донецькій області у 1999 році / під ред. С. Куруленко/. – Донецьк: Новий мир, 2000. – 124 с.

24. Экологические проблемы промышленных мегаполисов: материалы междунар. науч.-практ. конф. г. Донецк, г. Авдеевка, 01-04 июня 2004 г. – Донецк: ДонНТУ, 2004. – 595 с.

25. Лотош Б. В. Безбжиговое окускование железосодержащих отходов металлургического предприятия на кальцийсодержащих вяжущих / Б. В. Лотош // Изв. Вузов. Чёрная металлургия. – 1999. – № 2. – С. 3-7.

26. Відходи та вплив утилізації золи і шлаків на екологічну безпеку / Л. І. Челядин, П. В. Новосад, В. Л. Челядин, П. Д. Романко // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 4. – С. 194-197.

27. Сухарев С. М. Техноекологія та охорона навколишнього середовища / С. М. Сухарев, С. Ю. Чундак, О. Ю. Сухарева. – Л.: Новий світ, 2004. – 256 с.

28. Галецкий Л. С. Региональный эколого-геохимический анализ влияния тяжёлых металлов промышленных отходов на состояние окружающей среды Украины / Л. С. Галецкий, Т. М. Егорова // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. – 2008. – № 5. – С. 10-14.

29. Джигирей В. С. Екологія та охорона навколишнього середовища / В. С. Джигирей. – К.: Знання, 2004. – 310 с.

30. Парфенюк А. С. Альтернативное решение проблемы твёрдых отходов в Украине / А. С. Парфенюк, С. И. Антонюк, А. А. Топоров // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2002. – № 4. – С. 36-41.

31. Касимов А. М. Промышленные отходы. Проблемы и решения. Технологии и оборудование / А. М. Касимов, В. Т. Семёнов,

А. А. Романовский; под ред. А.М. Касимова. – Харьков: ХНАГХ, 2007. – 411 с.

32. Таранов В. Г. Геотехника, геоэкология и проблема отходов / В. Г. Таранов // Коммунальное хозяйство городов: науч.-техн. сб. – Вып. 38. – К.: Техніка, 2002. – С. 91-96.

33. Кулачкин Б. И. Проблемы строительной экологии / Б. И. Кулачкин // ОФ и МГ. – 1995. – № 6. – С. 25-28.

34. Общая металлургия / В. Г. Воскобойников, Ф. П. Еднерал, В. А. Кудрин [и др.] – М.: Металлургия, 1973. – С. 401-420.

35. Черепанов К. А. Рециклинг отходов как основа промышленной безопасности / К. А. Черепанов, Н. М. Кулагин, З. А. Масловская // Изв. Вузов. Чёрная металлургия. – 1999. – № 6. – С. 67-69.

36. Горлицкий Б. А. Обращение с бытовыми и промышленными отходами – основные изменения стратегии и тактики / Б. А. Горлицкий // Экология и промышленность. – 2006. – № 3. – С. 55-58.

37. Природно-ресурсный потенциал сталого розвитку України / Б. М. Данилишин, С. І. Дорогунцов, В. С. Міщенко [та ін.] – К.: РВПС України НАН України, 1999. – 716 с.

38. Касимов А. М. Концепция обращения с отходами в бассейне Северского Донца / А. М. Касимов, А. К. Кузин, А. М. Кирюхин // Регион: проблемы и перспективы: укр. науч.-практ. журн. – 2002. – Спец. вып. – С. 3-10.

39. Куруленко С. С. Состояние обращения с отходами в Донецкой области / С. С. Куруленко, Г. И. Бородай // Регион: проблемы и перспективы: укр. науч.-практ. журн. – 2002. – Спец. вып. – С. 20-23.

40. Цыганков В. Н. Оценка техногенно-экологической опасности накопителей промотходов, размещение на побережье Азовского моря / В. Н. Цыганков, Н. Г. Антимонова, С. Ю. Пустовойтова // Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов: сб. науч. тр. XIII Междунар. науч.-практ. конф. Т. 1. – Харьков: УкрВОДГЕО, 2005. – С. 157-163.

41. Касимов А. М. Изучение основных свойств экологически опасных отвалов Металлургических заводов / А. М. Касимов, А. А. Романовский // Вестник НТУ «ХПИ». – 2004. – № 47. – С. 9-13.

42. Касимов А. М. Эколого-экономическая оценка освоения техногенного месторождения ценных компонентов / А. М. Касимов // Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного

бассейнов. Утилизация отходов: сб. науч. ст. X юбил. Междунар. науч.-техн. конф., 10–14 июня 2002 г., АР Крым, г. Щелкино. – Харьков: УкрГНТЦ «Энергосталь», 2002. – С. 507-511.

43. Горлицкий Б. А. Обращение с отходами как основа создания новой инвестиционно привлекательной отрасли отечественной промышленности / Б. А. Горлицкий // Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов: сб. науч. ст. XVI Междунар. науч.-практ. конф. В 2-х т. Т. 2 / УкрГНТЦ «Энергосталь». – Харьков: Изд-во «Сага», 2008. – С. 161-164.

44. Сталинский Д. В. Анализ проблемы образования и накопления промышленных отходов в Украине / Д. В. Сталинский, А. М. Касимов // Экология и промышленность. – 2009. – № 1. – С. 9-13.

45. 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.

46. Техногенні відходи – потенційні джерела для утворення техногенних родовищ / Л. С. Галецький, Ф. Р. Польской, Л. О. Петрова [та ін.] // Наук. пр. Донец. нац. техн. ун-ту. – Донецьк: ДонНТУ, 2004. – Вип. 81. – С. 111-114. – (Серія «Гірничо-геологічна»).

47. Вторичные материальные ресурсы цветной металлургии: лом и отходы (образование и использование): справочник. – М.: Экономика, 1984. – 152 с.

48. Стройматериалы из промышленных отходов / Т. Б. Арбузова [и др.]. – Самара: Кн. изд-во, 1993. – 96 с.

49. Чистяков Б. З. Использование отходов промышленности в строительстве / Б. З. Чистяков. – Л.: Лениздат, 1987. – 141 с.

50. Форма N или № 1-відходи. Обращение с отходами (годовая). Приказ Госстата от 14.06.2013 г. N или № 182 (в редакции приказа Госстата от 20.09.2013 г. N 283).

51. Соломатов В. И. Новый подход к проблеме утилизации отходов в строй индустрии / Соломатов В. И., Коренькова С. Ф., Чумаченко Н. Г. // Строительные материалы. – 1998. – № 7. – С. 7-9

52. Чумаченко Н. Г. Теоретическое обоснование оптимальных сырьевых смесей для производства керамзитового гравия: депонир. рукопись № 11688 / Н. Г. Чумаченко // Библиогр. указ. депонир. рукописей ВНИИНТПИ. – М., 1997. – Вып. 1. – С. 19

53. Соломатов В. И. Интенсивная технология бетонов / Соломатов В. И., Тахиров М. К., Тахер Шах Мд. – М.: Стройиздат, 1989. – 264 с.
54. Композиционные строительные материалы и конструкции пониженной материалоемкости: монография / Соломатов В. И., Выровой В. Н., Дорофеев В. С., Сиренко А. В. – Киев: Будивэльнык, 1991. – 145 с.
55. Юзов О. В. Анализ производственно-хозяйственной деятельности предприятий черной металлургии / О. В. Юзов. – М.: Металлургия, 1980. – 326 с.
56. Юсфин Ю. С. Ресурсо-экологическая оценка различных способов производства стали / Юсфин Ю. С., Черноусов П. И., Неделин С. В. // Металлургия. – 2001. – № 5. – С. 31-39.
57. Демидик В. Н. Проблемы металлургии в контексте устойчивого развития / В. Н. Демидик // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2004. – № 1. – С. 53-57.
58. Маслакова Л. П. Методическое руководство к практическим работам по курсу «Технология конструкционных материалов» / Л. П. Маслакова, О. В. Селиверстова, Д. С. Фатюхин. – М.: МАДИ, 2010. – 68 с.
59. Технология конструкционных материалов: учеб. для вузов / под ред. А. М. Дальского. – 3-е изд., перераб. – М.: Машиностроение, 1993. – С. 19-42.
60. Александров В. Д. Технология конструкционных материалов: Производство черных металлов: учеб. пособие / В. Д. Александров, В. Я Попов, В. М. Приходько. – М.: МАДИ ГТУ, 2003. – 78 с.
61. Мещеряков Ю. Г. Гипсовые попутные промышленные продукты и их применение в производстве строительных материалов / Ю. Г. Мещеряков. – Л.: Стройиздат, 1982. – 134 с.
62. Научно-технический реферативный сборник. Сер. «Использование отходов и попутных продуктов в производстве строительных материалов и изделий. Охрана окружающей среды». – М.: ВНИИЭСМ, 1981. – Вып. 3. – С. 10-11.
63. Утилизация твердых отходов / под ред. Д. Вильсона; сокращ. пер. с англ. Э. Г. Тетерина, А. С. Скотникова. – М.: Стройиздат, 1985. – Т. 1. – 336 с.
64. Гладких К. В. Шлаки не отходы, а ценное сырье / К. В. Гладких. – М.: Стройиздат, 1986. – 113 с.

65. Баженов П. И. Комплексное использование минерального сырья для производства строительных материалов / П. И. Баженов. – М.: Стройиздат, 1986. – 56 с.
66. Рекус И. Г. Основы экологии и рационального природопользования / И. Г. Рекус, О. С. Шорина. – М.: Изд-во МГУП, 2001. – 146 с.
67. Ситтиг М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов / М. Ситтиг. – М.: Metallургия, 1985. – 408 с.
68. Колобов Г. А. Сбор и обработка вторичного сырья цветных металлов: учебник для вузов / Г. А. Колобов, В. Н. Бредихин, В. М. Чернобаев. – М.: Metallургия, 1993. – 289 с.
69. Пальгунов В. В. Утилизация промышленных отходов / В. В. Пальгунов, М. В. Сумароков. – М.: Стройиздат, 1990. – 352 с.
70. Безотходная технология в промышленности / Ласкорин Б. Н., Громов Б. В., Цыганков А. П. и др. – М.: Стройиздат, 1986. – 155 с.
71. Пути решения проблемы обезвреживания и утилизации промышленных отходов в больших городах / Лавренов А. Н., Беляев В. А., Манин С. М., Боришанский Г. С. // Проблемы больших городов. – М.: МГЦНТИ, 1985. – Вып. 15. – С. 24.
72. Долгорев А. В. Вторичные сырьевые ресурсы в производстве строительных материалов: физико-химический анализ: справ. пособие / А. В. Долгорев. – М.: Стройиздат, 1990. – 456 с.
73. Никопольские ферросплавы / [М. И. Гасик, В. С. Куцин, Е. В. Лапин и др.]. – Днепропетровск: Системные технологии, 2004. – 272 с.
74. Большаков В. И. Возможности использования отходов промышленности при изготовлении строительных материалов. / В. И. Большаков, Н. В. Калиниченко, С. А. Щербак. // Строительство, материаловедение, машиностроение: сб. науч. тр. Ч. 3. – Днепропетровск: ПГАСА, 2009. – С. 253-259. – (Серия «Стародубовские чтения»)
75. Metallургія марганцю України / [Б. Ф. Величко, В. О. Гаврилов, М. І. Гасик та ін.] – К.: Техніка, 1996. – 472 с.
76. Лапин В. В. Петрография металлургических и топливных шлаков / В. В. Лапин // Тр. ин-та геологии месторождений, петрографии, минералогии и геохимии. – М.: Изд-во АН СССР, 1956. – Вып. 2. – С. 234-241

77. Зайко В. П. Извлечение марганца из шлаковых отходов производства ферросиликомарганца / В. П. Зайко, В. В. Вахрушин, Ю. И. Воронов // *Электрометаллургия*. – 2003. – № 12. – С. 27-32.

78. Гасик М. И. Рециклинг марганца и кремния в технологической схеме процессов выплавки силикомарганца / М. И. Гасик, В. А. Гладких, О. Ю. Крышин // *Сталь*. – 2001. – № 8. – С. 76-78.

79. Переработка шлаков и безотходная технология в металлургии / М. И. Панфилов [и др.]. – М.: Металлургия, 1987. – 238 с.

80. Ушеров-Маршак А. Шлакопортландцемент и бетон / А. Ушеров-Маршак, З. Гергичны, Я. Малолепши. – Харьков: Колорит, 2004. – 159 с.

81. Будников П. П. Гранулированные доменные шлаки и шлаковые цементы / П. П. Будников, И. Л. Значко-Яворский; под общ. ред. Ю. М. Бута. – М.: Промстройиздат, 1953. – 224 с.

82. Дворкін Л. Й. Будівельне матеріалознавство: навч. посіб. для студентів будівельних спеціальностей вузів / Л. Й. Дворкін. – Рівне: РДТУ, 2000. – 478 с.

83. Шлаки доменные и электротермофосфорные гранулированные для производства цементов: ГОСТ 3476-74. – Введ. 1974–02–28. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 7 с.

84. Гольдштейн Л. Я. Комплексные способы производства цемента / Л. Я. Гольдштейн. – Л.: Стройиздат, 1985. – 160 с.

85. Проблемы экологии и утилизация техногенного сырья в металлургическом производстве / Карабасов Ю. С., Юсфин Ю. С., Курунов И. Ф., Чижиков В. М. // *Металлургия* – 2004. – № 8. – С. 27-33.

86. Назюта Л. Ю. Анализ сырьевой базы металлургического производства: Железорудные материалы / Назюта Л. Ю., Косолап Н. В., Губанова А. В. // *Металл и литье Украины*. – 2005. – № 9-10. – С. 3-7.

87. Вторичные материальные ресурсы черной металлургии: справочник. Т. 1. / В. Г. Барышников, А. М. Горелов, Г. Ю. Папков [и др.]. – М.: Экономика, 1986. – 229 с.

88. Вторичные материальные ресурсы черной металлургии: справочник. Т. 2. / В. Г. Барышников, А. М. Горелов, Г. Ю. Папков [и др.]. – М.: Экономика, 1986. – 344 с.

89. Строительные материалы (Материаловедение и технология): учеб. пособие / В. Г. Микульский [и др.]; под общ. ред. В. Г. Микульского. – М.: Изд-во АСВ, 2002. – 536 с.

90. Русина В. В. Бетоны специального назначения на основе жидкого стекла из микрокремнезема / В. В. Русина, Н. Ю. Тарасова, Е. О. Грызлова // Технологии бетонов. – 2006. – № 1. – С. 34-35.

91. Арбузова Т. Б. Проблемы стройиндустрии и возможные варианты решений / Т. Б. Арбузова, Н. Г. Чумаченко // Строительство. – 1995. – № 3. – С. 37-40.

92. Техногенные материалы и промышленные отходы как источник сырья для производства строительных материалов / Рыщенко М. И., Федоренко Е. Ю., Лисачук Г. В., Шабанова Г. Н. // Экология и промышленность. – 2013. – № 4. – С. 10-16.

93. Сборник научных статей XVII международной научно-практической конференции Том II, Казантип-эко-2009, Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов, 1-5 июня 2009 г., г. Щелкино, АР Крым, в двух томах, том 2, Харьков 2009. – С. 76-84

94. Бобович Б. Б. Переработка отходов производства и потребления: справ. Изд. / Б. Б. Бобович, В. В. Девяткин; под ред. Б. Б. Бобовича. – М.: Интермет Инжиниринг, 2000. – 496 с.

95. Данилович, И. Ю. Использование топливных шлаков и зол для производства строительных материалов / И. Ю. Данилович, Н. А. Сканави. – М.: Высш. шк., 1988. – 72 с.

96. Волженский, А. В. Применение зол и топливных шлаков в производстве строительных материалов / А. В. Волженский, И. А. Иванов, Б. Н. Виноградов. – М.: Стройиздат, 1984. – 255 с.

97. Волженский, А. В. Комплексная переработка и использование металлургических шлаков в строительстве / А.В. Волженский // Строительные материалы. – 1986. – № 5. – С. 28.

98. Арбузова, Т. Б. Принципы формирования местной сырьевой базы стройиндустрии / Т. Б. Арбузова, Н. Г. Чумаченко // Строительство. – 1994. – № 12. – С. 87-90.

99. Большаков В. Использование отходов промышленности при производстве строительных материалов / Большаков В., Калиниченко Н., Щербак С. // Теоретичні основи будівництва: зб. наук. пр. – Днепропетровск: Gaudeamus. – 2000. – С. 451-454.

100. Русина В. В. Минеральные вяжущие вещества на основе многотоннажных промышленных отходов: учеб. пособие / Русина В. В. – Братск: ГОУ ВПО «БрГУ», 2007. – 224 с.
101. Волженский А. В. Минеральные вяжущие вещества: учебник для вузов / А. В. Волженский. – Изд. 4-е, перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1986. – 464 с.
102. Бутт Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов: учебник для вузов / Ю. М. Бутт, М. М. Сычев, В. В. Тимашев; под ред. В. В. Тимашева. – М.: Высш. шк., 1980. – 472 с.
103. Рекомендации по применению в бетонах золы, шлака, золошлаковой смеси тепловых электростанций / Науч.-исслед. ин-т бетона и железобетона. – М.: Стройиздат, 1986. – 31 с.
104. Воробьев Х. С. Состояние и перспективы использования вторичных отходов и продуктов промышленности в производстве строительных материалов / Х. С. Воробьев // Строительные материалы. – 1985. – № 10. – С. 6-7.
105. Дворкин Л. И. Строительные материалы из отходов промышленности / Л. И. Дворкин, И. А. Пашков. – К.: Выща шк., 1989. – 210 с.
106. Грушко И. М. Дорожно-строительные материалы / И. В. Королев, И. Б. Борщ, Г. М. Мищенко. – М.: Транспорт, 1991. – 357 с.
107. Рояк С. М. Специальные цементы / Г. С. Рояк. – М.: Стройиздат, 1983. – 128 с.
108. Комплексная переработка и использование металлургических шлаков в строительстве / под ред. В. С. Горшкова. – М.: Стройиздат, 1985. – 272 с.
109. Баженов Ю. М. Технология бетона: учебник / Ю. М. Баженов. – М.: Изд-во АСВ, 2002. – 500 с.
110. Производство бетонов и конструкций на основе шлакощелочных вяжущих / В. Д. Глуховский [и др.]; под ред. В.Д. Глуховского. – К.: Будівельник, 1988. – 144 с.
111. Глуховский В. Д. Шлакощелочные цементы и бетоны / В. Д. Глуховский, В. А. Пахомов. – К.: Будивельник, 1978. – 184 с.
112. Глуховский В. Д. Исследование и внедрение в производство шлакощелочных вяжущих, бетонов и конструкций на их основе / В. Д. Глуховский, Г. С. Ростовская. – К.: Знание, 1989. – 180 с.
113. Кривенко П. В. Специальные шлакощелочные цементы. – К.: Будівельник, 1992. – 191 с.

114. Суворова Г. Ф. Вяжущие вещества на базе попутных продуктов производства: учеб. пособие / Г. Ф. Суворова. – Л.: ЛИСИ, 1987. – 67 с.
115. Чистяков Б. З. Использование минеральных отходов промышленности / Б. З. Чистяков, А. И. Лялинов. – Л.: Стройиздат, 1984. – 132 с.
116. Цементи лужні. Технічні умови: ДСТУ Б В. 2.7 – 181-2009. – [Чинний від 2009-08-01]. – К.: Мінрегіонбуд України, 2009. – 21 с.
117. Глуховский В. Д. Вяжущее. Авторское свидетельство № 448894, 1958. Бюл. № 42 от 15.11.1974 г.
118. Глуховский В.Д. Грунтоцементы. Авторское свидетельство № 451659, 1958. Бюл. № 44 от 30.11.1974 г.
119. Глуховский В. Д. Грунтосиликаты / В. Д. Глуховский. – К.: Госстройиздат, 1959. – 127 с.
120. Глуховский В. Д. Грунтосиликатные изделия и конструкции / В. Д. Глуховский. – К.: Будівельник, 1967. – 230 с.
121. Глуховский В. Д. Шлакощелочные цементы и бетоны / Глуховский В. Д., Пахомов В. А. – К.: Будівельник, 1978. – 184 с.
122. Бутт Ю. М. Химическая технология вяжущих материалов: учебник для вузов / Ю. М. Бутт, М. М. Сычев, В. В. Тимашев. – М.: Высш. школа, 1980. – 472 с.
123. Ресурсосберегающие технологии керамики, силикатов и бетонов. Структурообразование и тепловая обработка / А. В. Нехорошев [и др.]; под ред. А. В. Нехорошева. – М.: Стройиздат, 1991. – 488 с.
124. Рациональные пути использования сталеплавильных шлаков / Н. А. Шаповалов, Л. Х. Загороднюк, И. В. Тикунова, А. Ю. Шекина. // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 1, ч. 2. – С. 439-443.
125. Шлакощелочные вяжущие и мелкозернистые бетоны на их основе / под общ. ред. В. Д. Глуховского. – Ташкент: Узбекистан, 1980. – 482 с.
126. Глуховский, В. Д. Использование отходов в производстве шлакощелочных бетонов / В. Д. Глуховский // Республ. конф. по проблемам комплексного использования в народном хозяйстве республики отходов горнообогатительных, коксохимических и металлургических предприятий: матер. конф. / СОПС АН УССР. – К., 1972. – Вып. 5. – С. 109.

127. Ракша В. А. Исследование влияния химического состава шлаков на свойства шлакощелочных вяжущих и бетонов: автореф. дис. ... канд. техн. наук / В. А. Ракша. – Киев, 1975. – 22 с.

128. Баженов Ю. М. Развитие теории формирования структуры и свойств бетонов с техногенными отходами / Ю. М. Баженов, В. В. Воронин // Строительство. – 1996. – № 7. – С. 55-58.

129. Наназашвили И. Х. Строительные материалы, изделия и конструкции: справочник / И. Х. Наназашвили. – М.: Высш. шк., 1990. – 495 с.

130. Рунова Р. Ф. Исследование автоклавных щелочно-щелочноземельных алюмосиликатных материалов: дис. ... канд. техн. наук / Р. Ф. Рунова; Киев. инж.-строит, ин-т. – К., 1972. – 160 с.

131. Жукова Р. С. Синтез и исследования щелочных алюмосиликатов на основе глинистых минералов и гидроокиси калия: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Р. С. Жукова; Киев. инж.-строит, ин-т. – К., 1973. – С. 26.

132. Чиркова В. В. Материалы на основе стеклоподобных бескальциевых алюмосиликатов и соединений натрия: автореф. дис. ... канд. техн. наук / В. В. Чиркова. – К., 1974. – 22 с.

133. Гончаров В. В. Исследование стойкости мелкозернистых бетонов в конструкциях противооползневых и берегоукрепительных сооружений: автореф. дис. ... канд. техн. наук / В. В. Гончаров. – К., 1973. – 20 с.

134. Нормы радиационной безопасности Украины (НРБУ-97) и основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизированных излучений. – К., 1998. – 159 с.

135. Система норм та правил зниження рівня іонізуючих випромінювань природних радіонуклідів в будівництві. Регламентовані радіаційні параметри. Допустимі рівні: ДБН В.1.4-1.01-97. – [Чинний від 1998-01-01]. – К.: Державний комітет України у справах градобудівництва і архітектури, 1997. – 100 с.

136. Крисюк Э. М. Радиационный фон помещений / Э. М. Крисюк. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 120 с.

137. Коваленко Г. Д. Радиозэкологія України: монографія / Г. Д. Коваленко, К. Г. Рудя. – К.: Изд.-полиграф. центр «Київський університет», 2001. – 167 с.

138. Соколов П. Э. Исследование природной радиоактивности горных пород и влияния тепловой обработки строительных

материалов на коэффициент эманирования радона: автореф. дис. ... канд. техн. наук: спец. 05.23.05 – строительные материалы и изделия / П. Э. Соколов. – Саратов, 1997. – 21 с.

139. Балек В. Эманационно-термический анализ. Применение в химии твердого тела, аналитической химии и технике / Балек В., Тельдеши Ю. – М.: Мир, 1986. – 366 с.

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

141. Бокий Г. Б. Рентгеноструктурный анализ. Т. 1. / Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. – М.: Изд-во МГУ, 1964. – 620 с.

142. JCPDS PDF-1 File. International Committee for Diffraction Data, release 1994. PA, USA.

143. Rodriguez-Carvajal J., Roisnel T. FullProf. 98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction. Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter No.20 (May-August) Summer, 1998.

144. Калмыкова Ю. С. Радиационно-химические аспекты утилизации отвальных доменных шлаков / Ю. С. Калмыкова, Э. Б. Хоботова, М. И. Уханёва // Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов: сб. науч. тр. XVI Междунар. науч.-техн. конф. – Харьков: УкрВОДГЕО, 2008. – С. 68-75.

145. 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.

146. Исследование радиоактивных свойств доменного шлака / Э. Б. Хоботова, М. И. Уханёва, В. Н. Баумер, Ю. С. Калмыкова // Наук. пр. Донец. нац. техн. ун-ту. Серія «Хімія і хімічна технологія». – Донецьк, 2009. – Вип. 13. – С. 118-127.

147. Перепелицын В. А. Основы технической минералогии и петрографии / В. А. Перепелицын. – М.: Недра, 1987. – 255 с.

148. Лапин В. В. Петрография металлургических и топливных шлаков / В. В. Лапин // Тр. ин-та геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии. – 1956. – Вып. 2. – 296 с.

149. Резниченко П. Т. Охрана окружающей среды и использование отходов промышленности / Резниченко П. Т., Чехов А. П. – Днепропетровск: Промінь, 1979. – 173 с.

150. Резниченко П. Т. Охрана окружающей среды и использование отходов промышленности / Резниченко П. Т., Чехов А. П. – Днепропетровск: Промінь, 1979. – 173 с.
151. Тейлор Х. Химия цемента / Х. Тейлор. – М.: Мир, 1996. – 560 с.
152. ДСанПіН 2.2.7.029-99 «Гігієнічні вимоги щодо поводження з промисловими відходами та визначення їх класу небезпеки для здоров'я населення».
153. ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны».
154. ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны».
155. ГН 2.2.5.686-98. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны.
156. Временный классификатор токсичных промышленных отходов и методические рекомендации по определению класса токсичности промышленных отходов № 4286—87.
157. ГОСТ 12.1.007 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
158. Методические указания МУ 2.1.674-97. Санитарно-гигиеническая оценка стройматериалов с добавлением промотходов.
159. Турьян Я. И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии / Я. И. Турьян. – М.: Химия, 1989. – 248 с.
160. Добош Д. Электрохимические константы: справ. для электрохимиков / Д. Добош. – М.: Мир. – 1980. – 365 с.
161. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.
162. Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2041-06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве.
163. Методические указания МУ 2.1.7.730-99. Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест.
164. Перепилицын В. А. Основы технической минералогии и петрографии / В. А. Перепилицын. – М.: Недра, 1987. – 255 с.
165. Кужварт М. Неметаллические полезные ископаемые / М. Кужварт. – М.: Мир, 1986. – 472 с.

166. Справочник по производству цемента / под ред. Холина И. И. – М.: Госстройиздат, 1963. – 851 с.
167. Резниченко П. Т. Охрана окружающей среды и использование отходов промышленности: справочник / П. Т. Резниченко, А. П. Чехов. – Днепропетровск: Промінь, 1979. – 173 с.
168. Бутт Ю. М. Портландцементный клинкер / Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев. – М.: Стройиздат, 1967. – 303 с.
169. Физическая химия силикатов / А. А. Пащенко [и др.]; под ред. Пащенко А. А. – М.: Высш. шк., 1986. – 368 с.
170. ГОСТ 22688-77 «Известь строительная. Методы испытаний» 29.07.1977 № 10.
171. Баталин Б. С. О взаимосвязи между фазовым составом феррованадиевого самораспадающегося шлака и его вяжущими свойствами / Баталин Б. С., Беляева И. В., Макарова Л. Е. // Журн. прикл. химии. – 1996. – Т. 69, вып. 1. – С. 162-164.
172. Будівельні матеріали. В'яжуче шлаколужне. Технічні умови: ДСТУ Б В. 2. 7-24-95. – [Чинний від 1996-01-01]. – К.: Держкоммістобудування України, 1995. – 19 с.
173. Хоботова Э. Б. Использование доменных шлаков в производстве портландцемента / Хоботова Э. Б., Калмыкова Ю. С., Федоренко Е. А. // Экология производства. – 2012. – № 7. – С. 61-66.
174. Хоботова Э. Б. Химико-экологическое обоснование утилизации доменных шлаков в производстве вяжущих материалов / Хоботова Э. Б., Калмыкова Ю. С., Игнатенко М. И. // "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. – London, 2012. – P. 122-125.
175. Хоботова Э. Б., Калмыкова Ю. С. Минералогический состав отвального доменного шлака ПАО «Мариупольский металлургический комбинат» / Хоботова Э. Б., Калмыкова Ю. С. // Наук. пр. Донец. нац. ун-ту. – Вып. 18. – 2012. – С. 140-146.
176. Saburi S., Kusachi I., Henmi C., Kawahara A., Henmi K., Kawada I. // Mineralogical Journal. – 1976. – Vol. 8. – P. 240-246
177. Kroll P. Theoretical investigation of the solid state reaction of silicon nitride and silicon dioxide forming silicon oxynitride ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$)

under pressure / Kroll P., Milko M. // *Zeit. für Anorg. und Allgem. Chem* – 2003. – Vol. 629. – P. 1737-1750.

178. Kimata M. The structural property of synthetic gehlenite, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ / Kimata M., Ii N. // *Neues Jahrbuch für Mineralogie*. – 1982. – Vol. 144. – P. 254-267.

179. Moore P. B. The crystal structure of Bredigite and the genealogy of some alkaline earth orthosilicates / Moore P. B., Araki T. // *American Mineralogist*. – 1976. – Vol. 61. – P. 74-87.

180. Moore P. B., Araki T. The crystal structure of Bredigite and the genealogy of some alkaline earth orthosilicates // *American Mineralogist*. – 1976. – Vol. 61. – P. 74-87.

181. Yang H.- X. Crystal structure and compressibility of a two-layer polytype of pseudowollastonite (CaSiO_3) / Yang H.- X., Prewitt C. T. // *American Mineralogist*. – 1999. – Vol. 84. – P. 1902-1905.

182. Structure refinement and genetic aspects of a microcline overgrowth on amazonite from Pikes Peak batholith Colorado, U.S.A / Blasi A., Brajkovic A., de Pol Blasi C. [et al.] // *Bulletin de Mineralogie*. – 1984. – Vol. 107. – P. 411-422.

183. Brigatti M. F. Crystal chemistry of Mg-, Fe-bearing muscovites-2M1 / Brigatti M. F., Frigieri P., Poppi L. // *American Mineralogist*. – 1998. – Vol. 83. – P. 775-785.

184. Hazen R. M. Effects of pressure on Mg-Fe ordering in orthopyroxene synthesized at 11.3 GPa and 1600°C / Hazen R. M., Finger L. W., Ko J.-D. // *American Mineralogist*. – 1993. – Vol. 78. – P. 1336-1339.

185. Hughes J. M. The atomic arrangement of iron-bearing apatite / Hughes J. M., Fransolet A.-M., Schreyer W. // *Neues Jahrbuch für Mineralogie. Monatshefte*. – 1993. – Vol. 1993. – P. 504-510.

186. Gualtieri A. F. Accuracy of XRPD QPA using the combined Rietveld-RIR method / Gualtieri A. F. // *Journal of Applied Crystallography*. – 2000. – Vol. 33. – P. 267-278.

187. Moore P. B. Atomic arrangement of Merwinite, $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$, an unusual dense-packed structure of geophysical interest / Moore P. B., Araki T. // *American Mineralogist*. – 1972. – Vol. 57. – P. 1355-1374.

188. Сафронов А. Н., Невский Н. Н., Илюхин В. В., Белов Н. В. // *ДАН СССР*. – 1981. – Т. 190. – С. 831-834.

189. Möller A. Das gemischtvalente ternäre Oxoferrat(II,III) $\text{K}_3(\text{Fe}_2\text{O}_4)$ – eine aufgefüllte Variante des $\text{K}_2(\text{Fe}_2\text{O}_4)$ – Typs / Möller A. //

Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. – 2001. – Bd. 627. – S. 2537-2541.

190. Brostigen G. Compounds with the marcasite type crystal structure VIII. Redetermination of the prototype / Brostigen G., Kjekshus A., Romming C. // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1973. – Vol. 27. – P. 2791-2796.

191. Jost K. H. Redetermination of β -dicalcium silicate / Jost K. H., Ziemer B., Seydel R. // *Acta Crystallographica*. – 1977. – Vol. B33. – P. 1696-1700.

192. Berggren J. Refinement of the crystal structure of dicalcium ferrite, $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ / Berggren J. // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1971. – Vol. 25. – P. 3616-3624.

193. Manganese valence in precipitated manganese ferrite / Denecke M. A., Gunssner W., Buxbaum G., Kuske P. // *Materials Research Bulletin*. – 1992. – Vol. 27. – P. 507-514.

194. Hesse K.-F. Refinement of the crystal structure of wollastonite-2M (parawollastonite) / Hesse, K.-F. // *Zeitschrift für Kristallographie*. – 1984. – Vol. 168. – P. 93-98.

195. The crystal structure of devitrite (disodium tricalcium hexasilicate), $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ / Ihara M., Odani K., Yoshida N. [et al.] // *Journal of the Ceramic Assoc. of Japan*. – 1984. – Vol. 92. – P. 373-378.

196. Распределение электронной плотности в гематите, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, по прецизионным рентгендифракционным данным / Антипин М. Ю., Цирельсон В. Г., Флюгге М. П., [и др.] // *Докл. АН СССР*. – 1985. – Т. 281. – С. 854-857.

197. Nishi F. Tricalcium silicate $\text{Ca}_3\text{O}(\text{SiO}_4)$: the monoclinic superstructure / Nishi F., Takeuchi Y., Maki I. // *Zeitschrift für Kristallographie*. – 1985. – Vol. 172. – P. 297-314.

198. Gard J. A. The Crystal Structure of Foshagite / Gard J. A., Taylor H. F. W. // *Acta Crystallographica*. – 1960. – Vol. 13. – P. 785-793.

199. Taylor H. F. W. The crystal structure of killalaite / Taylor H. F. W. // *Mineralogical Magazine*. – 1977. – Vol. 41. – P. 363-369.

200. Dickens B. The crystal structure of $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_5$, synthetic gaylussite, and $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, synthetic pirssonite / Dickens B., Brown W. E. // *Inorganic Chemistry*. – 1969. – Vol. 8. – P. 2093-2103.

201. Electron density and optical anisotropy in rhombohedral carbonates. III. Synchrotron X-ray studies of CaCO_3 , MgCO_3 and MnCO_3 /

Maslen E. N., Strel'tsov V. A., Strel'tsova N. R., Ishizawa N. // *Acta Crystallographica*. – 1995. – Vol. B51. – P. 929–939.

202. Effenberger H. Untersuchungen zur Elektronendichteverteilung im Dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ / Effenberger H., Kirfel A., Will G. // *TMPM. Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*. – 1983. – Vol. 31. – P. 151-164.

203. Francois M. A cementitious compound with composition $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ / Francois M., Renaudin G., Evrard O. // *Acta Crystallographica C*. – 1998. – Vol. 54. – P. 1214-1217.

204. Cohen-Addad C. Etude du Compose $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_{1.15}(\text{OH})_{7.4}$ par Absorption Infrarouge et Diffraction des Rayons X et des Neutrons / Cohen-Addad C. // *Acta Crystallographica A*. – 1970. – Vol. 26. – P. 68-70.

205. Hydrogen-atom positions in *P4/ncc* vesuvianite / Lager G. A., Xie Q.-Y., Ross F. K. [et al.] // *Canadian Mineralogist*. 1999. – Vol. 37. – P. 763–768.

206. Fischer K. The crystal structure determination of the zeolite Gismondite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})_4$ / Fischer K. // *American Mineralogist*. – 1963. – Vol. 48. – P. 664-672.

207. A neutron diffraction and thermogravimetric study of the hydrogen bonding and dehydration behaviour in fluorapophyllite, $\text{KCa}_4(\text{Si}_8\text{O}_{20})\text{F}(\text{H}_2\text{O})_8$, and its partially dehydrated form / Stahl K., Kvik A., Ghose S. // *Acta Crystallographica B*. – 1987. – Vol. 43. – P. 517-523.

208. Dal Negro A. Refinement of the crystal structure of northupite, $\text{Na}_3\text{Mg}(\text{CO}_3)_2\text{Cl}$ / dal Negro A., Giuseppetti G., Tadini C. // *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*. – 1975. – Vol. 22. – P. 158-163.

209. Sacerdoti M. Hydrocalumite from Latium, Italy: its crystal structure and relationship with related synthetic phases / Sacerdoti M., Passaglia E. // *Neues Jahrbuch für Mineralogie. Monatshefte*. – 1988. – Vol. 10. – P. 462-475.

210. Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання. Наказ МОЗ України № 163/1940 від 15.04.97; Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1 НАКОПЛЕНИЕ И УТИЛИЗАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ КАК ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ С УЧЕТОМ ИХ ВЛИЯНИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ ПРИРОДНУЮ СРЕДУ	5
1.1 Экологические проблемы накопления промышленных отходов	5
1.2 Уровни оценки промышленных отходов	9
1.3 Ресурсная ценность доменных шлаков как техногенного сырья	12
1.4 Использование доменных шлаков в производстве вяжущих веществ	18
1.4.1 Обжиговые вяжущие вещества. Портландцемент.	21
1.4.2 Безобжиговые вяжущие вещества. Шлакопортландцемент	21
1.4.3 Шлакощелочные вяжущие	23
1.5 Радиационная безопасность при использовании отходов промышленности	27
1.6 Выводы	29
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОРБЦИОННЫХ И ГИДРАВЛИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ	31
2.1 Задачи, объект и предмет исследований	31
2.2 Методы изучения состава кристаллической компоненты шлаков	32
2.3 Результаты рентгенофазового анализа образцов металлургических шлаков	33
2.3.1 Результаты рентгенофазового анализа образцов отвального доменного шлака «Запорожсталь»	33
2.3.2 Результаты петрографического исследования образцов отвального доменного шлака «Запорожсталь»	35
2.3.3 Результаты рентгенофазового анализа образцов отвального доменного шлака ММК	37
2.3.4 Результаты петрографического анализа образцов отвального доменного шлака ММК	40
2.3.5 Результаты рентгенофазового анализа образцов отвального доменного шлака ДМК	45
2.3.6 Результаты рентгенофазового анализа образцов	47

отвального доменного шлака АМК	
2.3.7 Результаты рентгенофазового анализа образцов гранулированного и отвального доменного шлака «АрселорМиттал»	48
2.4 Результаты исследования химического элементного состава доменных шлаков и морфологии поверхности частиц шлаков	52
2.4.1 Электронно-зондовый микроанализ	52
2.4.2. Результаты электронно-зондового исследования образцов отвального доменного шлака «Запорожсталь»	52
2.4.3 Расчет массовой доля кристаллического и аморфного состояний отвального доменного шлака «Запорожсталь»	55
2.4.4 Результаты электронно-зондового исследования образцов отвального доменного шлака ММК	57
2.4.5 Расчет массовой доли кристаллического и аморфного состояний отвального доменного шлака ММК	58
2.4.6 Результаты электронно-зондового исследования образцов отвального доменного шлака ДМК	60
2.4.7 Результаты электронно-зондового исследования образцов отвального доменного шлака АМК	60
2.4.8 Результаты электронно-зондового исследования образцов гранулированного и отвального доменного шлака «АрселорМиттал»	64
2.5 Результаты гамма-спектрометрического анализа	67
2.5.1 Гамма-спектрометрический метод исследования	67
2.5.2 Радионуклидный состав доменных шлаков	68
2.5.3 Результаты гамма-спектрометрического анализа отвального доменного шлака «Запорожсталь»	70
2.5.4 Результаты гамма-спектрометрического анализа отвальных доменных шлаков ММК, ДМК и АМК	71
2.5.5 Результаты гамма-спектрометрического анализа гранулированного и отвального доменного шлака «АрселорМиттал»	73
2.6 Класс опасности доменных шлаков	74
2.7 Санитарно-химическая оценка доменных шлаков	78
2.7.1 Этапы гигиенической экспертизы строительных материалов с включением ПО	78

2.7.2	Сопоставление содержания тяжелых металлов в различных экстрактах из доменных шлаков	79
2.7.3	Неблагоприятное воздействие ТМ шлаков на ОПС	82
2.7.4	Предлагаемые мероприятия по снижению уровня воздействия шлаков на почвы сельскохозяйственного использования	83
2.8	Выводы	84
3	ЭКОЛОГО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА И ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТА	86
3.1	Оксидный состав и характеристика доменных шлаков по системе модулей и по наличию гидравлических свойств	89
3.1.1	Оценка возможности использования фракций отвального доменного шлака «Запорожсталь»	92
3.1.2	Отвальный доменный шлак ММК	99
3.1.3	Отвальный доменный шлак ДМК	103
3.1.4	Отвальный доменный шлак АМК	107
3.1.5	Отвальный и гранулированный доменный шлак «АрселорМиттал»	111
3.2	Общие свойства доменных шлаков как техногенного сырья цементного производства	117
3.2.1	Использование отвальных доменных шлаков в производстве портландцементного клинкера	117
3.2.2	Общие характеристики доменных шлаков как компонентов ШЩЦ	118
3.3	Гидравлическая активность доменных шлаков	119
3.4	Оценка возможности распада шлаков и его влияние на утилизацию шлаков в виде строительных материалов	122
3.5	Выводы	124
4	РЕСУРСНАЯ ЦЕННОСТЬ ОТВАЛЬНЫХ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ШЛАКОЩЕЛОЧНЫХ ВЯЖУЩИХ	126
4.1	Получение и испытание ШЩВ	126
4.2	Характеристики доменных шлаков, используемых для получения ШЩВ	128
4.3	Шлаковые и шлакощелочные вяжущие	130
4.3.1	Химический состав шлакощелочных вяжущих	130
4.3.2	Твердение шлаковых и шлакощелочных вяжущих	135

4.4 ШЩВ со СЩП и метасиликатом натрия как щелочными компонентами	139
4.4.1. Химический состав ШЩВ	139
4.4.2. Твердение ШЩВ	143
4.4.3. Особенности поверхности образцов ШЩВ	145
4.5 Оксидный состав ШЩВ	146
4.6 Активность и свойства ШЩВ	148
4.6.1. Активность ШЩВ	148
4.6.2. Сравнительная характеристика прочности ШЩВ	153
4.6.3. Свойства ШЩВ	155
4.7 Выводы	157
Выводы	159
ПРИЛОЖЕНИЕ А	161
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	203
ПРИЛОЖЕНИЕ В	209
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	212