

УДК 625.06:504.064:658.567.3

Э. Б. ХОБОТОВА, Ю. С. КАЛМЫКОВА, А. Ю. ДУБОВИК

Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет, г. Харьков

ОКСИДНЫЙ СОСТАВ ШЛАКОЩЕЛОЧНЫХ ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ ОТВАЛЬНЫХ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ

Определена относительная степень аморфизации минералов шлакощелочных вяжущих (ШЩВ) на основе отвальных доменных шлаков ряда металлургических комбинатов Украины. Показано варьирование количественного и качественного состава аморфных минералов в зависимости от природы шлака и вида щелочного агента затворения. Определено, что относительная степень аморфизации фаз ШЩВ достаточно высока для обеспечения временного роста прочности изделий на их основе.

Визначена відносна ступінь аморфізації мінералів шлаколуужних в'язучих (ШЛВ) на основі відвальних доменних шлаків ряду металургійних комбінатів України. Показано варіювання кількісного та якісного складу аморфних мінералів залежно від природи шлаку і виду луужного агента замішування. Визначено, що відносна ступінь аморфізації фаз ШЛВ досить висока для забезпечення тимчасового зростання міцності виробів на їх основі.

Введение

Современная мировая цивилизация генерирует разнообразные по составам и все нарастающие по объемам твердые промышленные отходы, которые оказывают губительное влияние на природную среду и человека, и являются главным фактором экологического кризиса. Катастрофические последствия влияния огромных скоплений отходов на природу можно наблюдать на больших территориях Украины. Добываемые природные минеральные ресурсы не всегда используются рационально. Значительная их часть (до 90 % и более) отправляется в отвалы, водоемы, атмосферу. При этом создаются огромные запасы отходов, так называемые "техногенные месторождения", нарушающие экологическое равновесие в природе [1, 2]. В связи с появлением в металлургии большого количества шлаков производители металлопродукции стали активно искать направления их утилизации. Отходы металлопроизводства являются весьма ценными продуктами. Процесс переработки и использования вторичных ресурсов в последнее время стремительно набирает обороты. Промышленной отраслью, в которой утилизированные промышленные отходы (шлаки) представлены наиболее широко, является производство стройматериалов.

Составы шлаков изучены ранее [3, 4]. Показано, что отвальные шлаки содержат достаточное количество аморфизированных веществ [5, 6], чтобы рассматриваться в качестве сырьевых компонентов производства ШЩВ.

Цель работы – определение относительной степени аморфизации минералов ШЩВ на основе отвальных доменных шлаков ряда металлургических комбинатов Украины. Использованы образцы доменных шлаков металлургических предприятий Украины: ОАО «Запорожсталь», ПАО Мариупольский металлургический комбинат имени Ильича (ММК), ОАО Днепровский металлургический комбинат им. Ф. Э. Дзержинского (ДМК), ПАО Алчевский металлургический комбинат (АМК), ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог». В последнем случае исследовано поведение отвального и гранулированного доменного шлаков. Ранее нами показано [7, 8], что основными качественными и количественными критериями практической утилизации отвальных доменных шлаков в производстве вяжущих материалов являются: соотношение оксидов главных элементов, соответствие модульной классификации и величинам коэффициентов качества и насыщения, наличие гидравлически активных минералов, радиационная безопасность получаемого продукта. Согласно этому выбраны фракции доменных шлаков, которые можно считать перспективными для получения вяжущих

веществ.

ШЩВ получены с использованием агентов затворения: воды, 20 % раствора NaOH ($\rho = 1,175 \text{ г/см}^3$) и 42,4 % раствора метасиликата натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ ($\rho = 1,32 \text{ г/см}^3$).

Экспериментальные методы исследования

Относительная степень аморфизации оценивалась сравнением оксидных составов кристаллической части ШЩВ и аморфной и кристаллической частей совместно (результаты электронно-зондового микроанализа).

Минералогический состав шлаков определен методом рентгенофазового анализа [9] с поиском фаз по картотеке PDF-1 [10]. Результаты минералогического анализа пересчитаны на оксидный состав (таблица 1).

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 %. Результаты элементного анализа пересчитаны на оксидный состав (таблица 2).

Аморфное состояние минералов ШЩВ. Оксидные составы ШЩВ, рассчитанные по минералогическому и элементному составам, отличаются друг от друга, так как минералы кристаллизуются с различной скоростью. В связи с этим некоторые оксиды находятся в аморфных соединениях спустя 90 суток твердения. Сравнение данных, приведенных в табл. 1 и 2, показывает, что для всех ШЩВ на основе отвальных шлаков, воды и 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 (табл. 2) для ШЩВ на основе метасиликата натрия (для ШЩВ на основе других щелочных агентов массовый вклад CO_2 экспериментально не определялся).

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 железа. Fe не входит в состав обнаруженных гидратированных минералов, поэтому повышенная химическая активность аморфных соединений железа отвечает за реализацию контактно-конденсационного механизма твердения.

Один и тот же агент затворения может вызывать образование 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.

Таблица 1

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

Оксид	ДМК, средняя проба, NaOH, 90 сут.	«АрселорМиттал», гранулир., >10 мм, 90 сут.		«АрселорМиттал», отвальн., средняя проба		«Запорожсталь», >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

Таблица 2

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

Оксид	Массовая доля (%) оксидов элементов в ШПЦВ, полученных на основе фракций шлаков металлургических предприятий, щелочных агентов, через интервал твердения (сут.)											
	«АрселорМиттал», гранулир., >10 мм, 90 сут.		«АрселорМиттал», отвалы., средняя проба		«Запорожсталь», >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.	NaOH, 90 сут.	H ₂ O, 90 сут.	NaOH, 90 сут.	H ₂ O, 90 сут.	NaOH, 90 сут.	H ₂ O	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		

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.

Выводы

Показано варьирование количественного и качественного состава аморфных минералов в зависимости от природы шлака и вида щелочного агента затворения при высоком массовом вкладе аморфных карбонатных соединений. Определено, что относительная степень аморфизации фаз ШЩВ достаточно высока для обеспечения временного роста прочности изделий на их основе.

Список литературы

1. Шлакоцемент и вяжущие на основе шлака [Электронный ресурс] – Режим доступа http://www.superstroy.ru/sovety_po_remontu/stroitelnye_materialy/shlakotsement:. – Название с экрана.
2. Ростовский В. И. Комплексная утилизация заскладированных отходов черной металлургии [Электронный ресурс] Ростовский В. И., Бондарь А. С., Раджи О. И., Кравченко А. В. – Режим доступа: <http://masters.donntu.edu.ua/2012/fimm/polyanskiy/library/article8.htm>. – Название с экрана.
3. Уханёва М. И. Минералогия отвального доменного шлака и возможности его использования в строительстве / М. И. Уханёва, Э. Б. Хоботова, В. Н. Баумер // Проблемы охраны навкол. природного середовища та екол. безпеки: зб. наук. пр. / УкрНДЦЕП. – Харьков: «Райдер», 2010. – Вип. XXXII. – С. 217–233.
4. Хоботова Э. Б. Отвальный доменный шлак как сырьевой компонент вяжущих веществ / Э. Б. Хоботова, Ю. С. Калмыкова // Экологія і прм-сть. – 2011. – № 1. – С. 35–40.
5. Хоботова Э. Б. Аморфная составляющая отвального доменного шлака ОАО «Запорожсталь» / Э. Б. Хоботова, М. И. Уханева, Ю. С. Калмыкова // Сб. науч. тр. XIX междунар. науч.-техн. конф. «Экологич. и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов». – Харьков: УкрВОДГЕО, 2011. – С. 452–457.
6. Исследование радиоактивных свойств доменного шлака / Э. Б. Хоботова, М. И. Уханёва, В. Н. Баумер, Ю. С. Калмыкова // Наук. пр. ДонНТУ. Сер. Хімія і хім. технологія. – Донецьк, 2009. – Вип. 13. – С. 118–127.
7. Хоботова Э. Б. Использование доменных шлаков в производстве портландцемента. / Э. Б. Хоботова, Ю. С. Калмыкова, Е. А. Федоренко // Экология производства. – 2012. – № 7. – С. 61–66.
8. Хоботова Э. Б. Химико-экологическое обоснование утилизации доменных шлаков в производстве вяжущих материалов / Э. Б. Хоботова, Ю. С. Калмыкова, М. И. Игнатенко // "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 2012, London. – London, 2012. – P. 122–125.
9. Бокий Г.Б., Порай-Кошиц М.А. Рентгеноструктурный анализ. Т. 1., М.: Изд-во МГУ, 1964. – 620 с.
10. JCPDS PDF-1 File [Electronic resource] // ICDD: The International Centre for Diffraction Data, release 1994. PA, USA. — Acces mode: <http://www.icdd.com/>. – Title screen.

OXIDE COMPOSITION OF SLAG-LIME BONDING AGENTS BASED ON WASTE BLAST-FURNACE SLAG

E. B. KHOBOTOVA, JU. S. KALMYKOVA, A. Ju. DUBOVIK

The paper determined the relative degree of amorphization of minerals of slag-lime binding agents (SKBA) based on waste blast-furnace slag of a number of Ukrainian iron and steel works. It showed variation of quantitative and qualitative composition of amorphous minerals depending on the nature of slag and type of alkaline gauging agent. It determined that the relative degree of amorphization of SKBA phases is high enough to provide temporary increase in strength of the products based on them.

1. "Slag cement and slag-based bonding agents" [Shlakotsement i vyazhushchie na osnove shlaka], available at: http://www.superstroy.ru/sovety_po_remontu/stroitelnye_materialy/shlakotsement.

2. Rostovskiy, V.I., Bondar, A.S., Radzhi, O.I., Kravchenko, A.V., Complex utilization of stockpiled waste of iron and still industry wastes [Kompleksnaya utilizatsiya zaskladirovannykh otkhodov chernoy metallurgii], available at: <http://masters.donntu.edu.ua/2012/fimm/polyanskiy/library/article8.htm>. – Название с экрана.

3. Ukhaneva, M.I., Khobotova, E.B., Baumer, V.N. (2010), "Mineralogy of waste blast-furnace slag and opportunity of its use in construction", Problems of protection of natural environment and ecological safety, Collection of research papers, UkrNDIEP, issue XXXII ["Mineralogiya otvalnogo shlaka i vozmozhnosti ego ispolsovaniya v stroitelstve"], Problemy okhorony navkol. pryrodnoho seredovishcha ta ecol. bezpeky, zbornyk nauk. pr. UkrNDIEP, vyp. XXXII], Rayder, Kharkov, p.p. 217-233.

4. Khobotova, E.B., Kalmykova, Yu.S. (2011), "Waste slag as a raw material component of bonding materials" ["Otvalny shlak kak otvalny komponent vyazhushchikh veshchestv"], Ekologiya i Promyslovist, No. 1, p.p. 35-40.

5. Khobotova, E.B., Ukhaneva, E.B., Kalmykova, Yu.S. (2011), "Amorphous component of blast-furnace slag" ["Amorfnyaya sostavlyayushchaya domennogo shlaka"], Collection of research papers of XIX International Scientific and Technical Conference "Ecological and Technotronic Security. Protection of Water and Air Basins", UkrVODGEO, Kharkiv, p.p. 452-457

6. Khobotova, E.B., Ukhaneva, M.I., Baumer, V.N., Kalmykova, Yu.S. (2011), "Investigation of radioactive properties of slag" ["Issledovanie radioaktivnykh svoystv domennogo shlaka"], Series Khimiya i chimichna tehnologiya, Donetsk, Issue 13, p.p. 118-127

7. Khobotova, E.B., Kalmykova, Yu.S., Fedorenko, E.A. (2011), "Use of blast-furnace slags in production of portland cement" ["Ispolzovanie domennykh sklakov v proizvodstve portlandtsementa"], Ekologiya proizvodstva, No. 7, p.p. 61-66

8. Khobotova, E.B., Kalmykova, Yu.S., Ignatenko, M.I., (2012), "Chemical and ecological substantiation of use of blast-furnace slags in production of bonding materials" ["Khimiko-ekologicheskoe obosnovanie utilizatsii domennykh sklakov v proizvodstve vyazhushchikh materialov], "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 2012, London, p.p. 122-125

9. Bokiy, G.B., Poray-Koshits, M.A. (1964), X-ray Structural Analysis, Vol. 1 [Rentgenostrukturny analiz, T. 1], MGU, Moscow, 620 p.

10. JCPDS PDF-1 File, ICDD: The International Centre for Diffraction Data, release 1994, PA, USA, available at: <http://www.icdd.com/>. – Title screen.

Поступила в редакцию 20.02 2014 г.