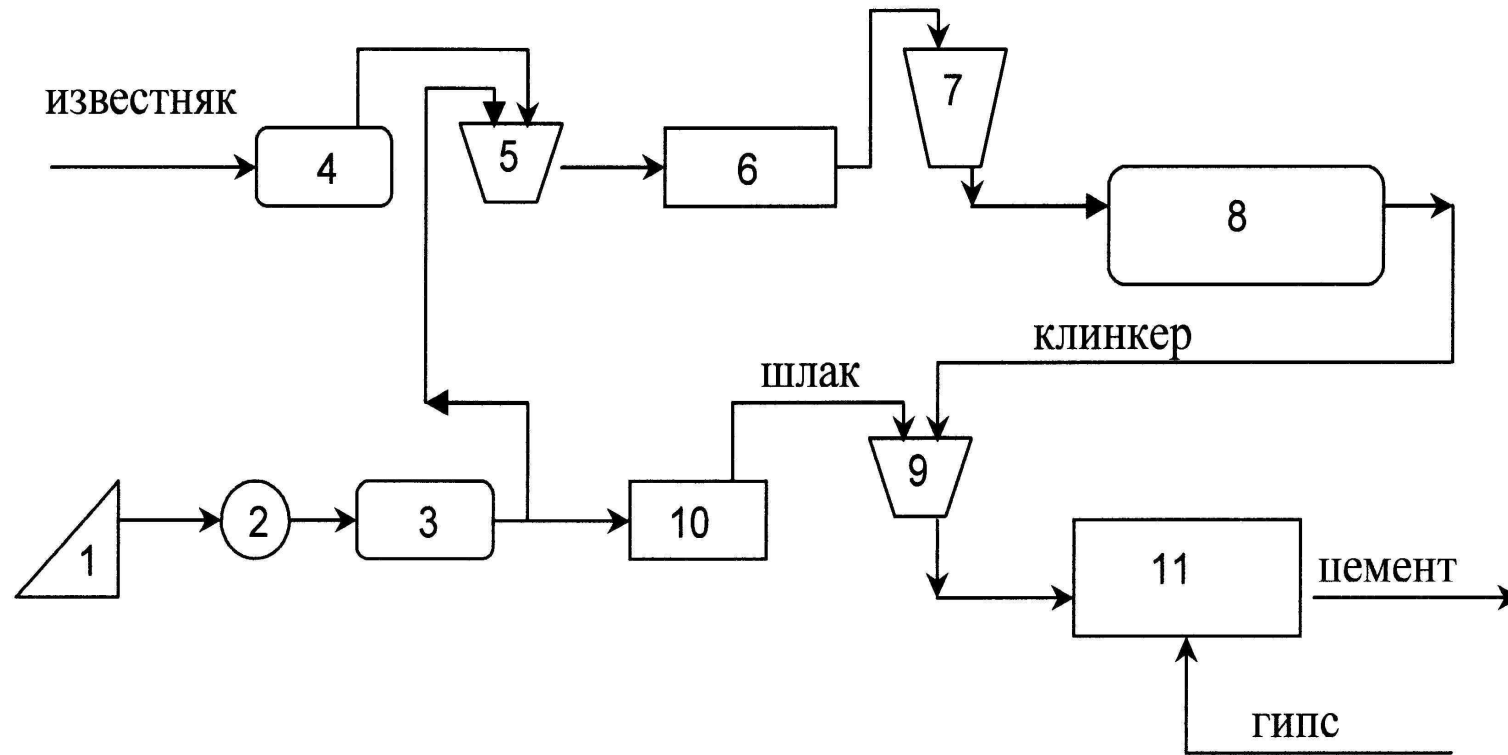


**Массовая доля оксидов элементов во фракциях отвального доменного
шлака ОАО «Запорожсталь» и их классификация по системе модулей**

Оксид	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	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	–	–	–	5,30	5,10	6,60
MgO	1,0	0,7	0,5	1,40	1,62	1,20
K ₂ O	–	–	–	0,64	0,69	0,40
Na ₂ O	–	–	–	0,45	0,51	–
CuO	–	–	–	0,63	–	–
TiO ₂	–	–	–	0,28	0,30	0,17
Модуль	Значение модулей для фракций шлака					
M _o	0,93	0,84	1,0	1,68	1,38	1,99
M _c	3,34	3,13	2,27	5,02	5,14	7,90
M _a	0,30	0,32	0,44	0,14	0,15	0,11
M _{гидр.}	0,91	0,83	0,99	1,63	1,32	1,93
M _{г.ж.}	–	–	–	0,20	0,19	0,13
M _{гл.}	–	–	–	2,37	3,76	8,00
КК	1,50	1,43	1,87	2,16	1,80	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	52,30	73,90

Технологическая схема способа получения радиационно безопасного шлакопортландцемента с использованием отвального доменного шлака



1 – склад шлака; 2 – сита; 3, 4 – сушилка; 5 – сырьевой цех;
 6 – шаровая мельница; 7 – смесительные силосы; 8 – печь обжига;
 9 – клинкерный склад; 10 – дробилка; 11 – цех помола клинкера

Использование доменных шлаков в производстве вяжущих материалов

Предприятие	Доменный шлак	Использование гранулометрических фракций по направлениям	
		сырьевой компонент производства портландцемента	в производстве ШПЦ
ОАО «Запорожсталь»	отвальный	без рассеивания	>20 мм
ПАО «ММК имени Ильича»	отвальный	2,5-5,0 мм	2,5-5,0 мм
ОАО ДМК	отвальный	без рассеивания	без рассеивания
ПАО АМК	отвальный	>5 мм	>5 мм
ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог»	отвальный	без рассеивания; корректирующая железистая добавка к сырьевой смеси.	без рассеивания
ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог»	гранулированный	>10 мм	>10 мм

**Результаты рентгенофазового анализа гранулометрических фракций
гранулированного и отвального доменного шлака ОАО "АрселорМиттал Кривой Рог"**

Фаза	Массовая доля минералов (%) в гранулометрических фракциях, мм				
	Гранулированный шлак				Отвальный шлак
	<0,63	1,25-2,5	>10, цвет		
			белый	серый	средняя проба
Кварц SiO_2	8,6	7,7	–	–	–
Галит NaCl	58	82	–	–	–
Альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	14	0,97	–	–	–
Кальцит CaCO_3	9,3	9,3	5,3	33,2	–
Мусковит $\text{K}_{0,94}\text{Na}_{0,06}\text{Al}_{1,83}\text{Fe}_{0,17}\text{Mg}_{0,03}$ $(\text{Al}_{0,91}\text{Si}_{3,09}\text{O}_{10})(\text{OH})_{1,65}\text{O}_{0,12}\text{F}_{0,23}$	9,8	–	–	–	–
Геленит $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7$	–	–	55,9	24,5	–
Окерманит $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	–	–	9,5	5,5	10,0
Микроклин KAlSi_3O_8	–	–	–	6,5	2,5
Ранкинит $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$	–	–	28,9	4,8	16
Псевдоволластонит CaSiO_3	–	–	–	4,3	–
Ольдгамит CaS	–	–	0,48	15,1	–
Мервинит $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$	–	–	–	6,1	–
Бредигит $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$	–	–	–	–	1,6
Сребродольскит $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	–	–	–	–	29,8
Якобсит MnFe_2O_4	–	–	–	–	8,5
Ларнит $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$	–	–	–	–	32

Влияние шлака ПФНК производства ферроникеля
(минерал диопсид $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) на ионный состав воды

Ионы	Массовая концентрация, мг/дм ³			
	Контрольный образец	Вода после выдержки шлака	ГОСТ	СанПиН (ПДК)
Cl^-	23,6	18,7	350	250(350)
SO_4^{2-}	58,2	45,3	500	250-500
NO_3^-	1,8	0,7	45	45
K^+	5,6	2,9	не норм.	не норм.
Na^+	37,8	34,7	не норм.	не норм.
Mg^{2+}	1,54	2,1	не норм.	10-80
Sr^{2+}	< 0,5	< 0,5	7,0	не норм.
Ca^{2+}	3,5	13,8	не норм.	не норм.
SiO_3^{2-}	0,135	2,93	не норм.	не норм.
pH	6,65	8,15	-	-

Изменение сорбционной емкости шлака ПФНК при кислотной и щелочной активации; сорбат – метиленовый синий (МС)

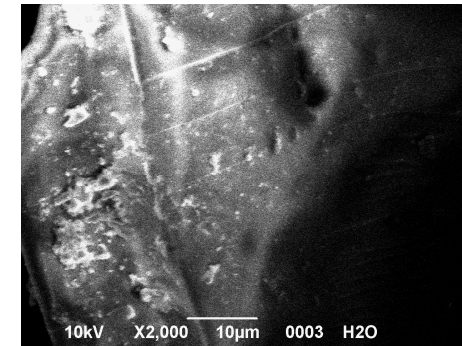
Предварительное вымачивание в растворе	t °С	Массовая концентрация МС после сорбции, г/дм ³	Эффективность извлечения МС из раствора, %	СОЕ шлака, мг/г
1 М НСl	20	0,0028	72	0,144
1 М ННО ₃	20	0,0028	72	0,144
0,5 М Н ₂ SO ₄	20	0,0023	77	0,154
0,25 М Н ₂ SO ₄	20	0,0031	69	0,138
0,125 М Н ₂ SO ₄	20	0,0032	68	0,136
0,05 М Н ₂ SO ₄	20	0,0033	67	0,134
0,025 М Н ₂ SO ₄	20	0,0038	62	0,124
0,005 М Н ₂ SO ₄	20	0,0039	61	0,122
0,5 М Н ₂ SO ₄	40	0,0049	51	0,102
0,5 М Н ₂ SO ₄	50	0,0061	39	0,078
0,5 М Н ₂ SO ₄	60	0,006	40	0,08
0,5 М Н ₂ SO ₄	70-80	0,0056	44	0,088
1 М NaOH	20	0,0039	61	0,122
1 М NaOH	40	0,0056	44	0,088
1 М NaOH	50	0,0054	47	0,092
1 М NaOH	60	0,0052	48	0,096
1 М NaOH	70-80	0,003	70	0,14
H ₂ O	20	0,0046	54	0,108
H ₂ O	40	0,0044	56	0,112
H ₂ O	50	0,0051	49	0,098
H ₂ O	60	0,0059	41	0,082
H ₂ O	70-80	0,0054	46	0,092
H ₂ O (пар)	100	0,0045	55	0,110

$$COE = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{m}, \text{ мг/г,}$$

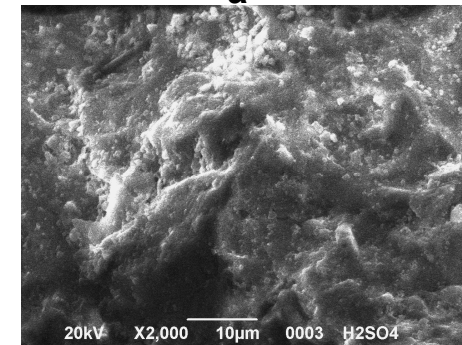
где C_1 и C_2 – соответственно концентрации сорбата МС до и после сорбции;
 V – объем раствора;
 m – масса сорбента.

Оксидный состав шлака ПФНК при разных видах
химической активации

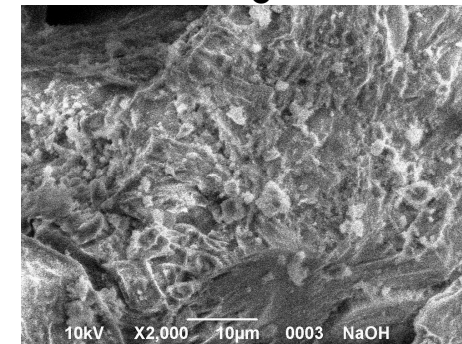
Оксид	Массовая доля оксидов элементов в образцах шлака (%) при активации		
	водой	0,5 М H ₂ SO ₄	1 М NaOH
Al ₂ O ₃	5,36	5,39	6,0
SiO ₂	29,57	30,96	20,07
CaO	25,58	26,2	26,23
SO ₃	0,4	2,5	0,4
Cr ₂ O ₃	1,83	1,94	1,94
MnO	1,20	0,89	1,45
FeO	31,4	26,42	29,53
CuO	1,45	2,91	2,10
TiO ₂	0,84	0,90	0,97
MgO	1,51	1,21	1,36
Na ₂ O	-	0,05	0,07
K ₂ O	0,82	0,63	0,89
-	-	-	-



а



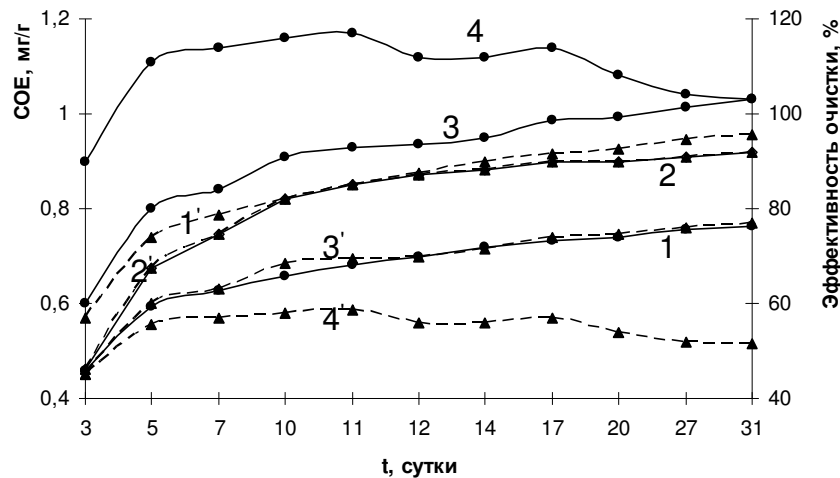
б



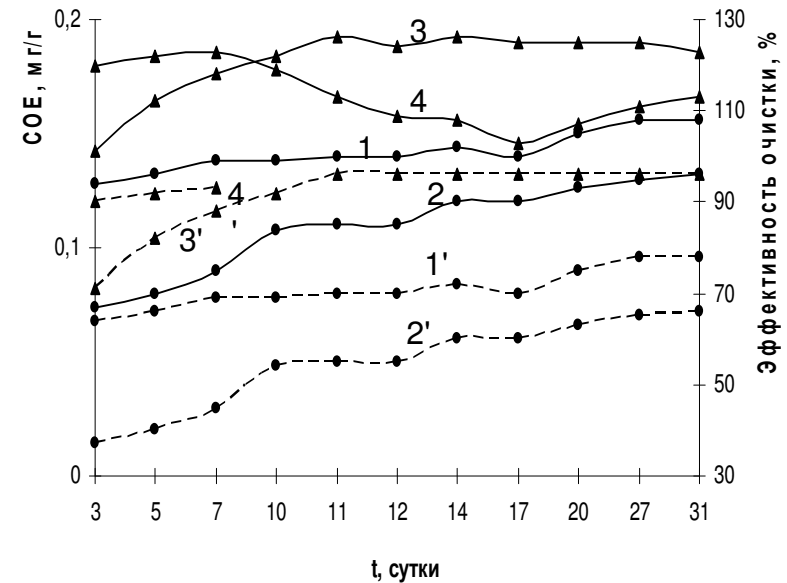
в

Микрофотографии поверхности шлака ПФНК при его активации: а – водой; б – 0,5 М H₂SO₄; в – 1 М NaOH; X2000

Временные зависимости СОВ (1-4) и эффективности очистки вод (1'-4')



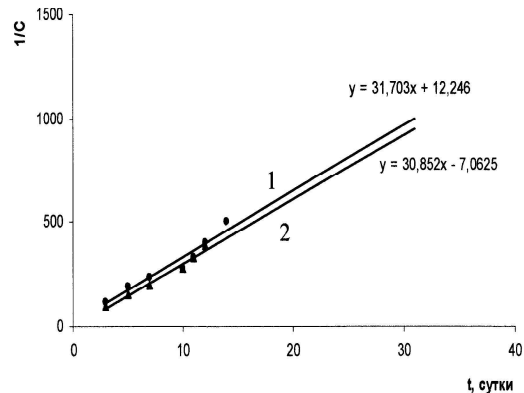
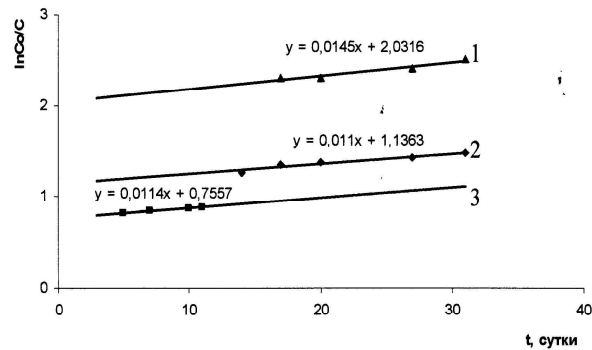
от МС при соотношениях
«МС : шлак», мг/г: 1 – 0,8;
2 – 1,0; 3 – 1,33; 4 – 2,0



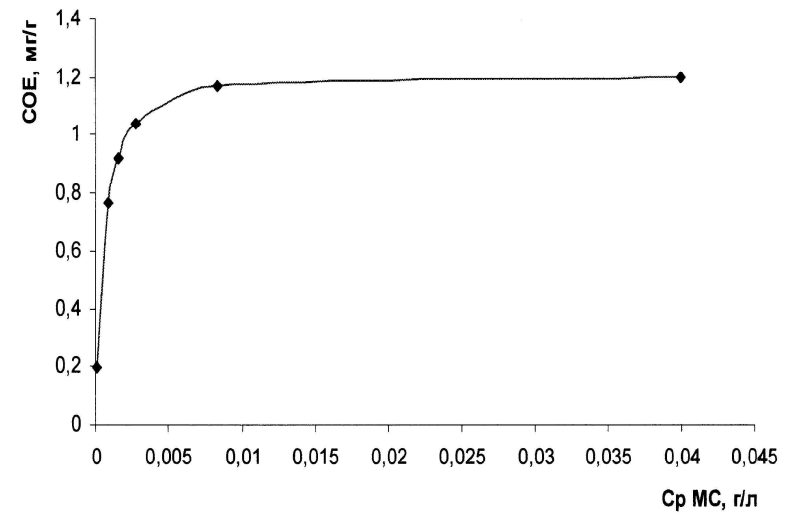
от КК (1, 2) и МВ (3, 4) при соотношениях «сорбат : шлак», мг/г:
1 – 0,8; 2 – 1,0; 3 – 1,33; 4 – 2,0
и предварительной активации
шлака в 1Н H_2SO_4 (1, 3) и 1Н $NaOH$
(2, 4)

Кинетические характеристики сорбции МС диопсидовым шлаком

Графические зависимости изменения концентрации сорбата МС от времени для определения: первого и второго порядка процесса в период насыщения сорбента при соотношениях «МС : шлак»: 1 – 0,8; 2 – 1,0; 3 – 1,33



Изотерма сорбции МС шлаковым сорбентом на основе диопсида



Уравнение Ленгмюра

$$A = A_{\text{пред}} \frac{KC}{KC + 1}$$

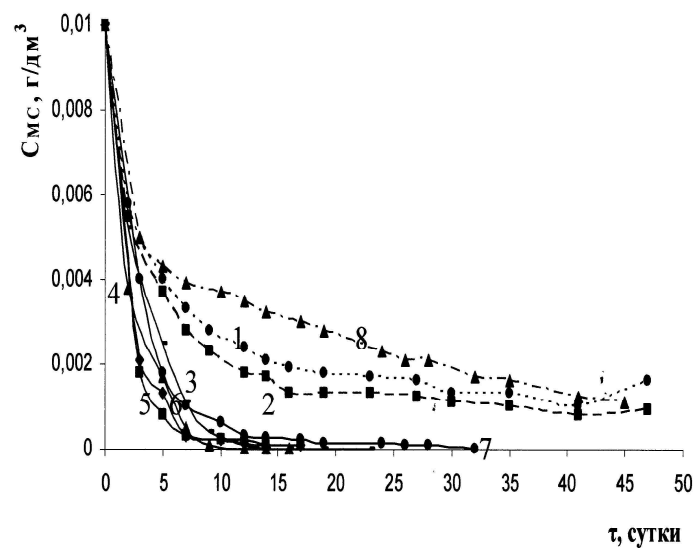
$$A = 3,82 \cdot 10^{-3} \frac{6,54 \cdot 10^5 C}{6,54 \cdot 10^5 C + 1}, \text{ ммоль/г.}$$

Изобарно-изотермический потенциал процесса

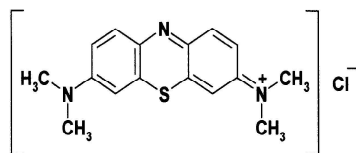
$$\lg K = -\frac{\Delta G}{2,3R298},$$

$$\Delta G = -2,3R298 \lg K = -3,31 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль.}$$

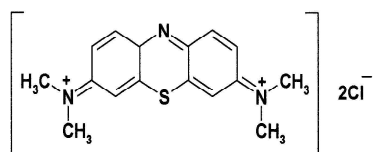
Изменение во времени концентрации растворов МС при сорбции шлаковым сорбентом из растворов с рН: 1 – 1,95; 2 – 2,2; 3 – 4,8; 4 – 6,4; 5 – 8; 6 – 8,5; 7 – 10,4; 8 – 12,4



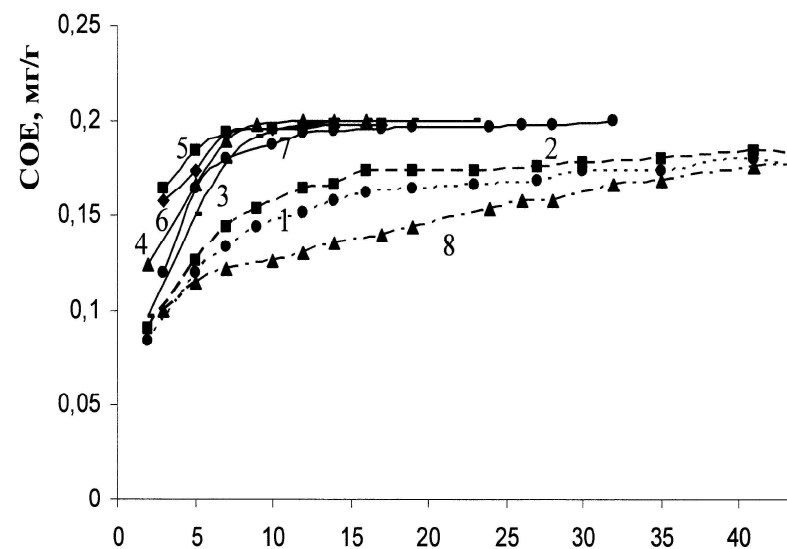
Мстилновый синий



Протонированная форма



Изменение во времени COE при сорбции шлаковым сорбентом из растворов с рН: 1 – 1,95; 2 – 2,2; 3 – 4,8; 4 – 6,4; 5 – 8; 6 – 8,5; 7 – 10,4; 8 – 12,4



Выводы

- Сформулированы принципы определения химической и сорбционной активности техногенных материалов: присутствие алюмосиликатов кальция и магния, наличие слоистой структуры минералов и аморфного состояния веществ, морфологические особенности частиц и степень их разрыхления.
- Обоснованы критерии практического использования твердых промышленных отходов в производстве вяжущих материалов: отсутствие токсичных элементов, наличие гидравлически активных минералов и аморфного состояния веществ, необходимое соотношение оксидов главных элементов, соответствие модульной классификации и требованиям норм радиационной безопасности.
- Пополнена база данных по радиоактивным свойствам компонентов техногенно измененного радиационного фона и проведена их классификация по радиационной опасности.
- Разработаны практические рекомендации по утилизации металлургических шлаков в производстве вяжущих материалов.
- Показано, что шлаки на основе алюмосиликатов кальция и магния можно использовать как сорбенты для органических соединений на уровне низких концентраций. Определены условия сорбции органических красителей. Подобраны режимы оптимальной кислотной активации шлаков в зависимости от природы сорбата.
- Установлено отсутствие токсичности диопсидовых шлаков, длительная эксплуатация не нарушает санитарно-гигиенических требований, предъявляемых к питьевой воде.