

Харьковский национальный
автомобильно-дорожный университет

**УТИЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ
ШЛАКОВ В КАЧЕСТВЕ
ТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

Хоботова Э. Б., Уханёва М. И.,
Грайворонская И. В., Калмыкова Ю. С.

Цель работы – снижение техногенной нагрузки на ОПС в регионах с высоким уровнем накопления твердых промышленных отходов за счет выявления их полезных свойств и дальнейшей утилизации в качестве технических материалов.

Задачи работы

- определение элементного, оксидного и минералогического составов гранулометрических фракций шлаковых отходов;
- выявление качественных и количественных факторов, определяющих степень химической активности минералов техногенного сырья. Оценка гидравлической и сорбционной активности фракций промышленных отходов;
- определение морфологических особенностей поверхности шлаковых частиц различных фракций и установление взаимосвязи между степенью разрыхления поверхности и сорбционной активностью частиц;
- классифицирование промышленных отходов по радиационной опасности;
- определение направлений использования промышленных отходов в производстве вяжущих материалов;
- разработка способов комплексной переработки радиационно-безопасных отходов в технические материалы.

Объекты исследования

Доменные шлаки

отвальные и гранулированные

ОАО «Запорожсталь»

ПАО Мариупольский
металлургический комбинат имени
Ильича

ОАО Днепровский металлургический
комбинат им. Ф.Э. Дзержинского

ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог»

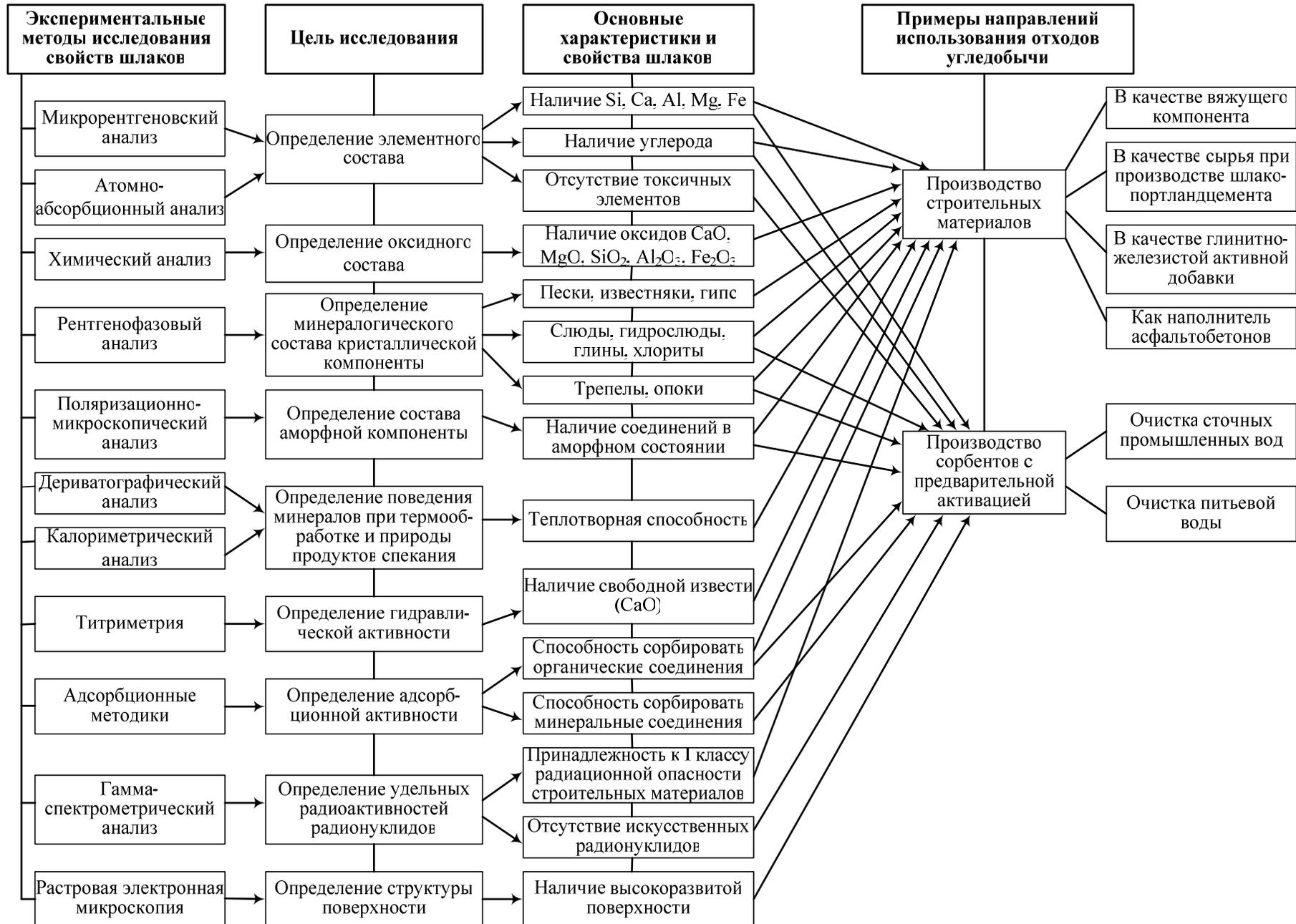
ПАО Алчевский металлургический
комбинат

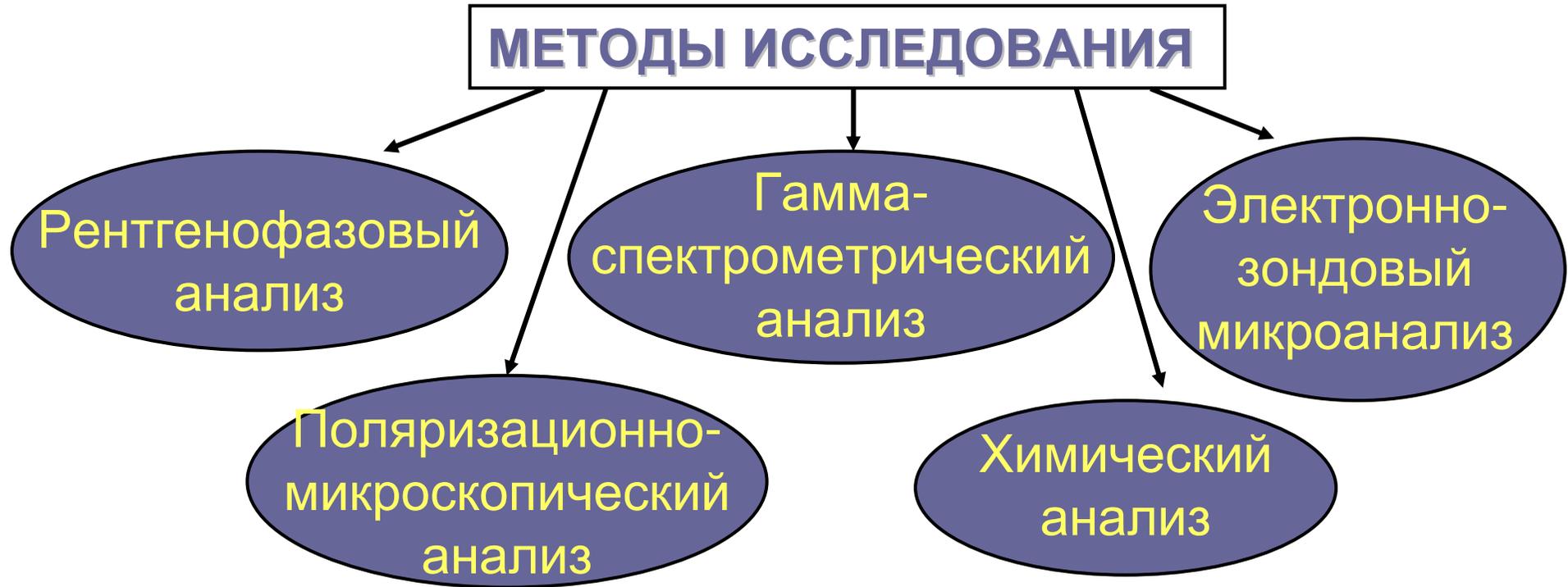
Металлургические шлаки производства сплавов

Побужский ферроникелевый
комбинат (FeNi)

ОАО Никопольский завод
ферросплавов (FeSi)

Схема методики определения полезных свойств промышленных отходов с целью их утилизации в качестве технических материалов





Минералогический состав гранулометрических фракций отвального
доменного шлака ОАО «Запорожсталь»

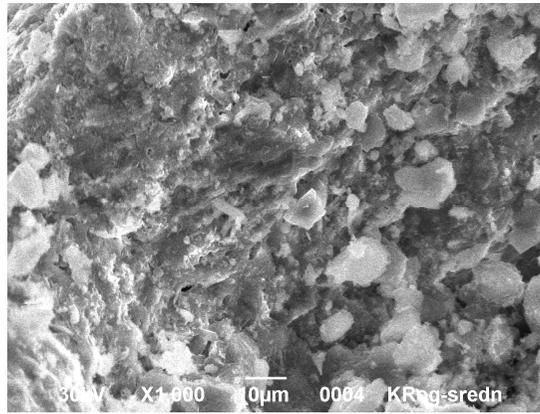
Фаза	Результаты рентгенофазового анализа						Фаза	Результаты петрографического анализа	
	Фракция шлака, мм							Мас. доля (%) минералов во фракциях шлака, мм	
	< 0,63		2,5-5,0		> 20			< 0,63	> 20
	Мас. доля, %	Размер частиц, нм	Мас. доля, %	Размер частиц, нм	Мас. доля, %	Размер частиц, нм			
SiO_2	6,01	> 500	5,5	261	3,3	68	SiO_2	5-10	-
$\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ бредигит	5,3	57	8,6	81	27,2	73	$\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	10-15	15-20
$2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ геленит	31,8	> 500	33,8	> 500	41,0	79	Мелилиты: геленит + окерманит	25-30	30-35
$2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ окерманит	6,9	126	4,6	118	3,4	125			
$\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ псевдоволластонит	13,8	29	19,8	26	11,4	29	$\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ псевдоволластонит	15-20	25-30
$3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ ранкинит	36,1	90	27,6	92	13,7	86	Пироксены: $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ диопсид + $\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot 2\text{SiO}_2$ геденбергит	5-10	5-10
							CaCO_3 кальцит	10-15	2-3
							CaS ольдгамит	1-2	1-3
							Стеклофаза	10-15	10-15

Результаты электронно-зондового микроанализа фракций
отвального доменного шлака ОАО «Запорожсталь»

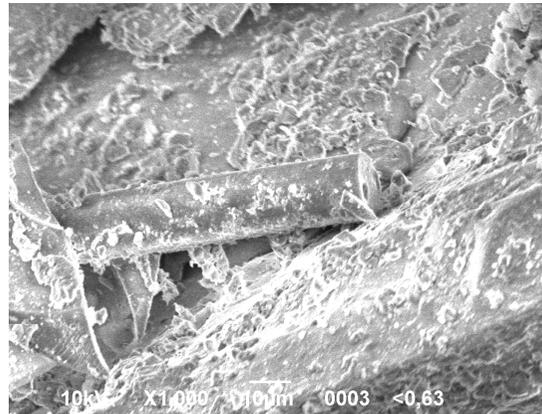
Элемент	Фракция доменного шлака		
	< 0,63 мм	2,5-5 мм	> 20 мм
Si	10,42	10,80	8,69
Ca	30,81	25,67	28,53
Al	1,65	1,87	1,10
Fe	0,92	0,66	0,18
S	2,12	2,04	2,64
Mg	0,84	0,97	0,72
K	0,53	0,57	0,33
Na	0,33	0,38	–
Cu	0,50	–	–
Ti	0,17	0,18	0,10
Cl	–	–	0,08
O	51,70	51,69	57,63

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

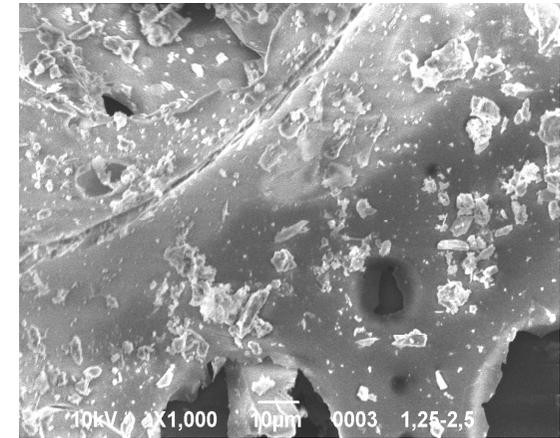
Элемент	Массовая доля элемента (%) в гранулометрической фракции доменного шлака, мм				
	гранулированного				отвального
	<0,63	1,25-2,5	>10, цвет		средняя проба
			белый	серый	
Si	12,053	15,596	5,964	12,165	7,37
Ca	14,683	15,535	57,770	43,834	35,42
Al	2,051	2,289	0,731	2,385	1,01
Fe	-	-	-	-	15,38
S	0,415	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



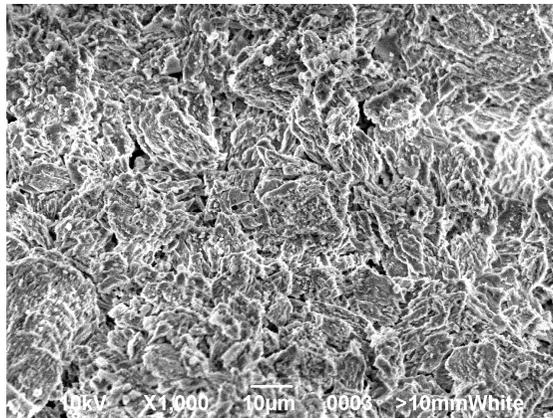
а



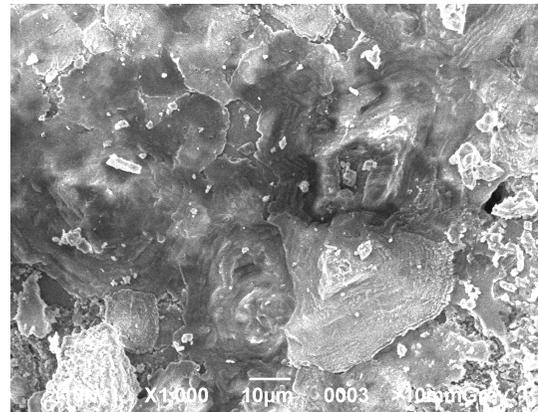
б



в



г



д

Микрофотографии поверхности частиц доменного шлака
ОАО "АрселорМиттал Кривой Рог":

а – средней пробы отвального; (б-г) – гранулированного различных фракций:
б – $< 0,63$ мм; в – (1,25-2,5) мм; г – > 10 мм белого цвета;
д – > 10 мм серого цвета при увеличении 1000

Результаты гамма-спектрометрического анализа фракций доменных шлаков

Гранулометрическая фракция, мм	C _{эф.} , Бк/кг	C _i , Бк/кг (массовая доля, %)		
		⁴⁰ K	²²⁶ Ra	²³² Th
Отвальный доменный шлак ОАО «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 ПАО «ММК имени Ильича»				
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 ОАО 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 ОАО "АрселорМиттал Кривой Рог"				
Средняя проба	16,5 ± 4	-	12,8 (82,0)	2,8 (18,0)
Гранулированный доменный шлак ОАО "АрселорМиттал Кривой Рог"				
Средняя проба	127 ± 15	116 (51,4)	85,1 (37,7)	24,5 (10,9)
>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)

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

Модули, коэффициент качества, коэффициенты насыщения и их оптимальные величины, определяющие утилизацию шлаков в производстве цемента

Модуль	Величина модуля при использовании шлака	
	как сырьевой компонент производства портландцемента	как компонент шлакопортланд-цемента
Модуль основности $M_o = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$	$\geq 1,0$	
Силикатный модуль $M_c = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$	1,8-3,3 2,62-7,11 для глин 1,8-3,75	1,7-3,5
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 $\geq 0,12$
Гидравлический модуль $M_{гидр} = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$	1,7-2,4	
Глинитно-железистый модуль $M_{г.ж.} = \frac{Al_2O_3 + Fe_2O_3}{SiO_2}$	-	как глинитно-железистая минеральная добавка >0,49
Глиноземный модуль $M_{гл.} = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$	1,5-2,5 6,99-28,67 для глин 1,6-4,1	1,0-2,5
Коэффициент качества $КК = \frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2 + MnO}$	$\geq 1,65$ – 1 сорт $\geq 1,45$ – 2 сорт $\geq 1,20$ – 3 сорт	
Коэффициенты насыщения $КН = \frac{CaO - (1,65Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3)}{2,8SiO_2}$	-	0,85-0,95
КН по Ли-Паркеру $КН = \frac{100CaO}{2,8SiO_2 + 1,18Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3}$	85-100	-
КН по Кинду-Джангу $КН = \frac{CaO - (1,65Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3 + 0,7SiO_2)}{2,8SiO_2}$	0,92-0,95	-