Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет

Эколого-химическая оценка использования доменного шлака "АрселорМиттал Кривой Рог" и определение путей его использования в производстве вяжущих материалов

Хоботова Э. Б., Калмыкова Ю. С., Федоренко Е. А.

Использование металлургических шлаков

производство цементов

заполнители бетонов

производство щебня, пемзы, шлаковаты

устройство нижних оснований автомобильных дорог

Цель работы – эколого-химическая оценка использования гранулированного и отвального доменного шлака ОАО "АрселорМиттал Кривой Рог" и определение путей их использования в производстве вяжущих материалов.

Задачи работы

- Определение элементного, оксидного и минералогического составов гранулометрических фракций шлака.
- Обоснование утилизации доменных шлаков в производстве вяжущих материалов.

Объекты исследования

Доменные шлаки "АрселорМиттал Кривой Рог"

- отвальный
- гранулированный

Экспериментальные методы исследования

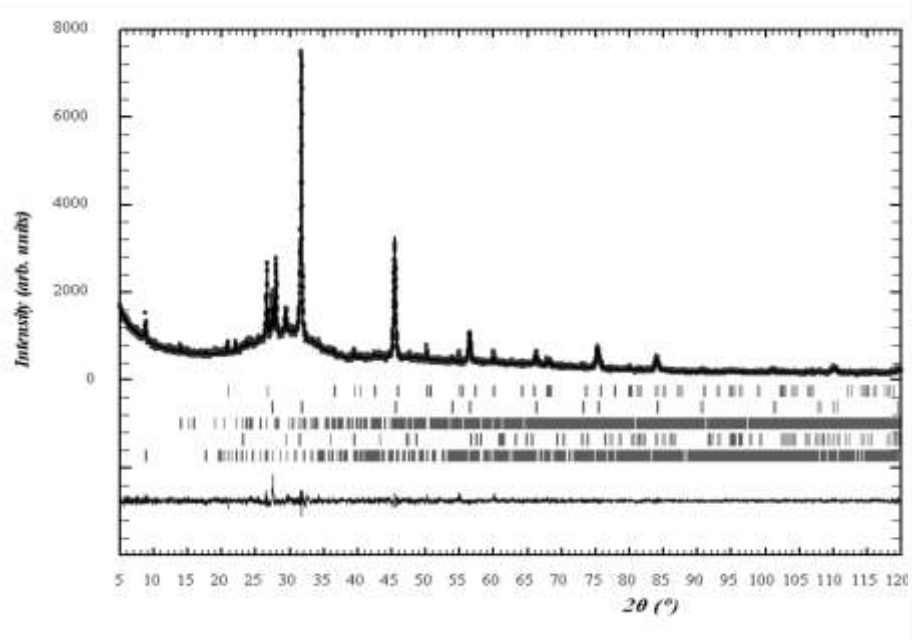
Рентгенофазовый анализ	Выявление минералогического состава шлака и особенностей кристаллической структуры
Электронно-зондовый микроанализ	Определение элементного состава шлака и морфологии поверхности его частиц
Гамма-спектрометрический анализ	Определение удельной радиоактивности природных радионуклидов
Расчетно-аналитический метод	Расчет количественных показателей по системе модулей, коэффициентов качества и насыщения

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

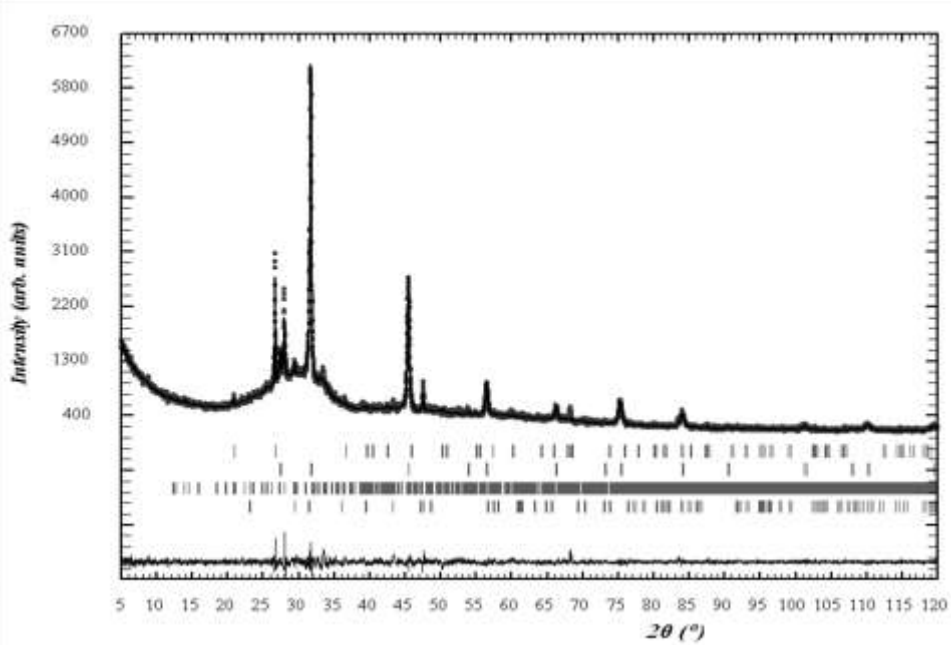
Фаза	Массовая доля минералов (%) в гранулометрических фракциях, мм				
	Гранулированный шлак				Отвальный шлак
	<0,63	1,25-2,5	>10, цвет		
			белый	серый	средняя проба
Кварц SiO_2	8,6	7,7	–	–	–
Галит NaCl	58	82	–	–	–
Альбит $NaAlSi_3O_8$	14	0,97	–	–	–
Кальцит $CaCO_3$	9,3	9,3	5,3	33,2	–
Мусковит $K_{0,94}Na_{0,06}Al_{1,83}Fe_{0,17}Mg_{0,03}(Al_{0,91}Si_{3,09}O_{10})(OH)_{1,65}O_{0,12}F_{0,23}$	9,8	–	–	–	–
Геленит $Ca_2Al(Al,Si)_2O_7$	–	–	55,9	24,5	–
*Окерманит $Ca_2MgSi_2O_7$	–	–	9,5	5,5	10,0
Микроклин $KAlSi_3O_8$	–	–	–	6,5	2,5
Ранкинит $Ca_3Si_2O_7$	–	–	28,9	4,8	16
*Псевдоволластонит $CaSiO_3$	–	–	–	4,3	–
Ольдгамит CaS	–	–	0,48	15,1	–
Мервинит $Ca_3MgSi_2O_8$	–	–	–	6,1	–
*Бредигит $Ca_{14}Mg_2(SiO_4)_8$	–	–	–	–	1,6
Сребродольскит $Ca_2Fe_2O_5$	–	–	–	–	29,8
Якобсит $MnFe_2O_4$	–	–	–	–	8,5
*Ларнит β-Ca_2SiO_4	–	–	–	–	32

*Гидравлически активные минералы

Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограмм гранулированного доменного шлака ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог»



фракция < 0,63 мм



фракция 2,5-5,0 мм

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

Результаты гамма-спектрометрического анализа фракций гранулированного и отвального доменного шлака ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог»

Гранулометрическая фракция, мм	$C_{эф.}$, Бк/кг	C_i, Бк/кг (массовая доля, %)		
		^{40}K	^{226}Ra	^{232}Th
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)

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

$$C_{эф.} \leq 370, \text{ Бк/кг}$$

Сравнение удельных активностей естественных радионуклидов по видам шлаков

ЕРН	$C_{ЕРН}$ (Бк/кг) в шлаках					
	«АрселорМиттал Кр. Рог»		топливные	конвертор-ные	фосфорные	цветной металлургии
	отвальн.	гранул.				
^{40}К	-	116	462	122	115	111
^{226}Ra	12,8	85,1	72	20	192	23
^{232}Th	2,8	24,5	63	6	17	25

Результаты гамма-спектрометрического анализа фракций гранулированного и отвального доменного шлака ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог»

Гранулометрическая фракция, мм	$C_{эф.}$, Бк/кг	C_i, Бк/кг (массовая доля, %)		
		^{40}K	^{226}Ra	^{232}Th
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)

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

$$C_{эф.} \leq 370, \text{ Бк/кг}$$

Классификация доменного шлака ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог» по системе модулей

Модуль	Значение модулей для доменных шлаков		
	отвального, средняя проба	гранулированного, фракция >10 мм, цвет образца	
		белый	серый
M_o	1,33	5,94	2,19
M_c	0,66	9,23	5,78
M_a	0,12	0,11	0,17
$M_{гидр.}$	1,25	5,72	2,01
$M_{г.ж.}$	1,52	-	-
$M_{гл.}$	0,087	-	-
КК	3,46	6,7	2,74
КН	0,88	2,20	0,74
КН по Ли-Паркеру	81,72	216,42	78,44
КН по Кинду-Джангу	0,63	1,95	0,49

ВЫВОДЫ

Рекомендованы к утилизации

- **в качестве сырьевого компонента при производстве портландцементного клинкера гранулометрическая фракция >10 мм гранулированного доменного шлака «АрселорМиттал Кривой Рог»**
- **в качестве глинитно-железистой добавки - отвальный доменный шлак ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог»**
- **без рассеивания на фракции - отвальный доменный шлак и гранулометрическая фракция >10 мм гранулированного шлака ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог» как компонента ШПЦ**