

предназначенной для потребления человеком, однако их необходимо регулярно менять, что вызывает удорожание воды для потребителей.

**Ключевые слова:** качество питьевой воды, жесткость, природный источник, Донецкий регион

**G. O. Serdyuk, M. G. Kasianczuk, T. M. Tiutereva, B. A. Bublyk, O. I. Serdyuk DRINKING WATER QUALITY MONITORING**

*The quality of drinking water is a powerful environmental determinant of health. The safety and accessibility of drinking-water are major concerns throughout the world. Ukraine is no exception. Ukraine belongs to the poor water areas in Europe. Donetsk Basin, in turn, refers to the shallow regions. The volume of water that falls on one resident of Donetsk region five times less, than the average for Ukraine. Health risks may arise from consumption of water contaminated with toxic chemicals, infectious agents, etc. The aim of this work is to study water quality in rivers, wells, natural springs, and water quality, which gives citizens the urban water supply system in the Donetsk region. Total hardness, permanganate oxidation, dry residue and bacteriological contamination are measured. Resulting, total hardness of water in the studied samples often higher than normal (some even much 2-3 times); permanganate oxidation also exceeds the norm, but mostly 10-15% (with few excepts), and in some cases higher than normal quantity of dry residue. These results demonstrate that the tested household filters do a good job of cleaning the water of mineral salts (the quantity of dry residue and total hardness), but sadly enough good job with cleaning water from organic substances. Bacteriological contamination of water from the urban water supply system is basically correspond to norm and from natural sources — occasionally higher. It is not a violation, since the organic residues can easily fall into the rivers and wells. However, it is necessary to consider the use of such water. It has been shown that the water from natural sources is generally worse than water from the central urban water supply system. Household filters are an acceptable way to treat water intended for human consumption, but they should be changed regularly, which causes a rise in the cost of water to consumers. After a certain period after the start of the filter not only reduces its ability to purify water from toxic chemicals, but it becomes a source of bacterial contamination.*

**Key words:** quality of drinking water, hardness, natural spring, Donetsk region

**Сердюк Анна Александровна** — канд. хим. наук, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко НАН Украины, ул. Розы Люксембург 70, 83114, г. Донецк, Украина, тел. (062)311-23-85, e-mail: [ann.serdyuk@rambler.ru](mailto:ann.serdyuk@rambler.ru).

**Касянчук Максим Григорьевич** — канд. хим. наук, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко НАН Украины, г. Донецк, Украина.

**Тютерева Татьяна Николаевна** — студента, Донбасская Национальная Академия строительства и архитектуры, ул. Державина 2, 86123, г. Макеевка, Украина.

**Бублик Богдан Андреевич** — студент, Донбасская Национальная Академия строительства и архитектуры, ул. Державина 2, 86123, г. Макеевка, Украина.

**Сердюк Александр Иванович** — д-р хим. наук, профессор, Донбасская Национальная Академия строительства и архитектуры, ул. Державина 2, 86123, г. Макеевка, Украина.

УДК 666.940

**А.А. Клименко, Т.В. Шаповалова** (ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет»), **Л.М. Реброва** (ООО «Промцемент»)

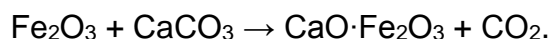
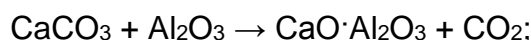
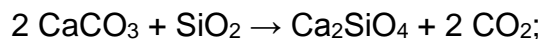
**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БЕЛИТОВОГО ШЛАМА ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА В КАЧЕСТВЕ ДОБАВКИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЦЕМЕНТА**

*Рассмотрена возможность использования белитового шлама, полученного после извлечения глинозема при выщелачивании алюмокальциевого спека, в цементной промышленности. Приведены физико-химические свойства белитового шлама, расчет сырьевой шихты для производства цементного клинкера на основе белитового шлама, а также экспериментальные данные использования белитового шлама в качестве добавки в портландцемент.*

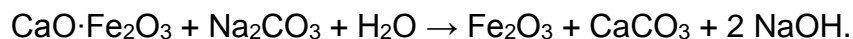
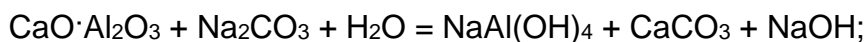
**Ключевые слова:** алюмокальциевый спек; алюминат натрия; белитовый шлам; цементный клинкер; портландцемент; арсиллит; мел; боксит.

Утилизация техногенных глиноземсодержащих отходов весьма актуальна, так как помимо решения чисто экологических задач позволяет получать такие ценные продукты как глинозем, соединения редких металлов, строительные материалы и т. д.

Извлечение глинозема ( $Al_2O_3$ ) из нефелинов, а также из техногенных отходов (добыча и обогащение угля, глины и каолины, золошлаковые отходы ТЭС и пр.), содержащих значительное количество  $SiO_2$  (~ 50%), с целью связывания его в нерастворимые соединения, целесообразно осуществлять по технологии спекания с известняком. При спекании отходов с  $CaCO_3$  в основном протекают следующие реакции [1]:



При выщелачивании содовым раствором алюминаты и феррит кальция разлагаются согласно уравнениям реакций:



Раствор алюмината натрия направляется на дальнейшую гидрохимическую обработку с целью получения производного глинозема, а твердый остаток, состоящий, в основном, из  $Ca_2SiO_4$  (белит) с примесью  $Fe_2O_3$ ,  $CaCO_3$  и  $Al_2O_3$  (белитовый шлак), после фильтрации может быть использован в цементном производстве.

В зависимости от исходного состава шихты в белитовом шлаке  $Ca_2SiO_4$  может находиться либо в виде  $\beta$ - $Ca_2SiO_4$ , либо в  $\gamma$ - $Ca_2SiO_4$ . В отсутствие стабилизаторов в процессе медленного охлаждения происходит  $\beta$ - $\gamma$  переход  $Ca_2SiO_4$ , в ходе которого вследствие изменения плотности ( $3,28 \rightarrow 2,97$  г/см<sup>3</sup>) происходит саморассыпание спеков. Образующаяся кристаллическая форма ортосиликата кальция  $\gamma$ - $Ca_2SiO_4$  не обладает вяжущими способностями (при температурах до 100°C практически не взаимодействует с водой). Имеются данные [2], что при тепловлажностной обработке при 150-200°C в автоклавах он проявляет вяжущие свойства, что позволяет использовать шлак в технологии производства силикатного кирпича и изделиях автоклавного твердения. Кристаллохимическая стабилизация  $\beta$ - $Ca_2SiO_4$ , обладающего вяжущей способностью, основана на образовании твердых растворов  $Ca_2SiO_4$  с малыми добавками  $Cr_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $P_2O_5$ ,  $B_2O_3$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $BaO$ ,  $Na^+$  и пр. [3], а также при наличии в белитовом шлаке алюмината натрия [4], оставшегося после выщелачивания, для чего требуется корректировка сырьевой шихты и повторное спекание на цементный клинкер.

Технология извлечения  $Al_2O_3$  из нефелиновых концентратов через стадию спекания их с известняком реализована на Ачинском глиноземном комбинате, Волховском алюминиевом заводе и Пикалевском объединении «Глинозем». Из 4,1-4,2 т нефелинового концентрата получают 1 т глинозема, 0,8 т соды и 0,3 т поташа [5]. Содержащийся в нефелине  $SiO_2$  связывается в  $Ca_2SiO_4$ . Из-за содержания в нефелинах значительного количества соединений натрия и калия происходит стабилизация  $\beta$ -формы силиката кальция ( $\beta$ - $Ca_2SiO_4$ ), которая обладает вяжущими свойствами. Вследствие этого белитовый шлак из нефелиновых спеков, после ряда технологических операций непосредственно используется для производства бесклинкерного

цементу і белитового клинкера, силікатних стройматеріалів (кирпич, блоки) [6-8].

В отличие от нефелина во многих отходах, в частности в отходах угледобывающей промышленности, не содержится необходимого количества стабилизирующих  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  компонентов. Поэтому белитовый шлак, образующийся после извлечения глинозема содержит  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  в виде  $\gamma$ - формы. Количество белитового шлака при переработке высококремнеземистых отходов весьма велико и может достигать до 10 т на тонну извлекаемого глинозема. Поэтому вопрос об утилизации шлака стоит достаточно остро.

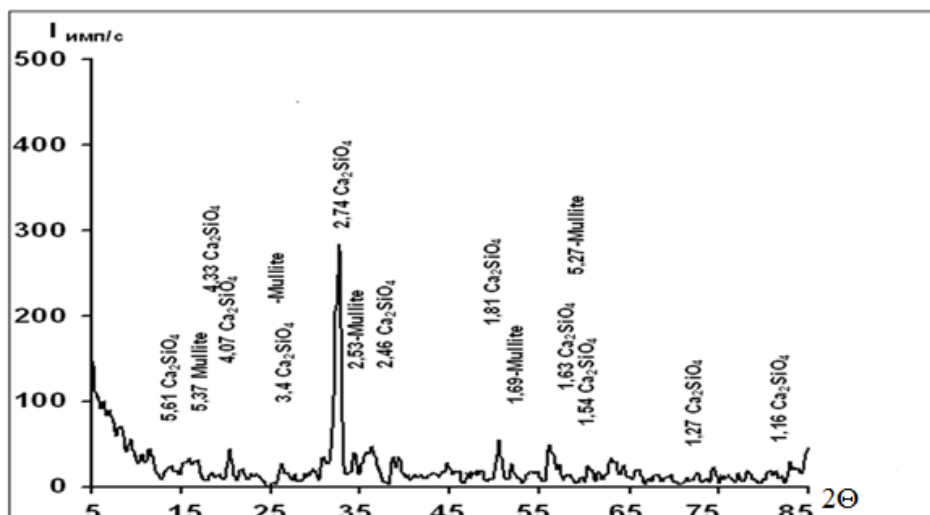
Цель работы состояла в изучении возможности использования белитового шлака, содержащего  $\gamma$ -форму  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , в качестве добавки в портландцемент, а также применении его в производстве цементного клинкера.

В работе использовался белитовый шлак после извлечения глинозема из типичного отхода угледобывающего производства. В табл.1 приведены некоторые его характеристики.

**Таблица 1.** Состав и свойства белитового шлака

Физико-химический показатель	Характеристика шлака
Минералогический состав, %	$\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ (до 75%), $\text{CaCO}_3$ (15-20%), алюминаты и ферриты кальция и пр. (~10%)
Химический состав, мас. %	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 4,59; $\text{SiO}_2$ 25,44; $\text{CaO}$ 57,17; $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 1,23; $\text{MgO}$ 1,60; п.п.п. 9,10
Насыпная плотность, $\text{кг/м}^3$	840-940
Дисперсность (остаток на сите с сеткой № 008), не более	13%

Из данных рентгенофазового анализа (Рис. 1) следует, что основными кристаллическими фазами в белитовом шлаке являются ортосиликат кальция и муллит, не прореагировавший при разложении каолинита и карбоната кальция. Остальные его компоненты на рентгенограмме проявляются плохо и являются, вероятно, рентгеноаморфными.



**Рис. 1.** Рентгеновская дифрактограмма белитового шлака

**Белитовый шлак как добавка в портландцемент.** Исследования по влиянию белитового шлака в качестве добавки на механические свойства цементов проводились согласно ДСТУ Б.В.2.7-187:2009. За основу взяты портландцемент ПЦ I-500 и шлакопортландцемент ШПЦ III/A-400. В

лабораторных условиях были изготовлены цементные смеси из портландцементного клинкера, белитового шлама, доменного шлака и гипса. Затем они смешивались с Вольским монофракционным песком и затворялись водой. Крупность зерен песка была такой, чтобы при просеивании его на сите № 008 оставалось не более 3%, а через сито № 005 проходило не более 8% песка. Предварительно определялась консистенция цементного теста (расплав конуса), а затем из него формировались образцы-балочки размером 40 X 40 X 160 мм. Определение предела прочности при сжатии осуществлялось на 2, 7 и 28 суток. Каждое испытание проводилось на трех образцах. Результаты испытаний приведены в табл. 2

**Таблица 2.** Результаты испытаний образцов цемента с добавкой белитового шлама. Соотношение пробы цемент : песок=1 : 3

№ пробы цемента	В/Ц	Расплав конуса, мм	Прочность на сжатие, МПа		
			2 суток	7 суток	28 суток
№1 – портландцемент ПЦ I-500 (чистый клинкер)	0,39	106,0	15,2	29,4	44,6
№2 – портландцемент с добавкой 10% шлама	0,39	107,0	14,9	28,1	44,3
№3 – портландцемент с добавкой 20 % шлама	0,39	106,0	14,4	27,2	43,6
№4 – ШПЦ III/A-400 (50% клинкера + 50 % шлама)	0,39	109,0	-	12,6	36,7
№5 – ШПЦ III/A-400 с добавкой 10 % шлама (40% клинкера + 10 % шлама + 50 % шлама)	0,39	106,0	-	8,7	35,3
№6 – ШПЦ III/A-400 с добавкой 20 % шлама (30% клинкера + 20 % шлама + 50 % шлама)	0,39	106,0	-	8,2	33,0
№7 – доменный шлак с гипсом	0,39	107,5	-	4,3	10,8

Из данных таблицы 1 видно, что в портландцементе ПЦ-500 при замене клинкера белитовым шламом в количестве 10% и 20% прочность на сжатие снижается соответственно на 2,0% и 5,3% в 2-х дневном возрасте, в 7-ми дневном возрасте на 4,5% и 7,5%, а в 28-ми дневном - на 1% и 3%. Таким образом, полученные данные свидетельствуют, что утилизация белитового шлама возможна путем добавления его в портландцемент в количестве до 20%.

В шлакопортландцементе при замене клинкера белитовым шламом в количестве 10% и 20% прочность на сжатие в 7-ми дневном возрасте снизилась на 31% и 35%, а в 28-ми дневном возрасте на 5,2% и 14% соответственно. Следовательно, в случае со шлакопортландцементом не целесообразно увеличивать содержание в нем белитового шлама более 10%.

**Белитовый шлак как полуфабрикат в производстве цементного клинкера.** Применение белитового шлама в качестве компонента цементной сырьевой смеси вместо традиционных видов сырья (например, мергеля) имеет определенные преимущества:

а) повышение удельной производительности вращающихся печей на 22-28% вследствие увеличения выхода клинкера из 1 т сырьевой смеси;

б) снижение удельного расхода тепла на обжиг 1 т клинкера до 25-32% за счет уменьшения тепловых затрат на декарбонизацию сырьевой шихты и клинкерообразование.

Нами рассмотрена возможность использования белитового шлама в качестве компонента для производства цементного клинкера. В качестве дополнительных компонентов рассмотрены аргиллит, мел и боксит. Химический состав сырьевых компонентов шихты приведены в таблице 3.

**Таблица 3.** Химический состав сырьевых компонентов

Сырьевой компонент	Химический состав, масс. %								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O	П.п.п.	Прочее
Белитовый шлам (БШ)	25,44	1,70	1,23	57,17	1,60	-	0,90	9,10	2,86
Аргиллит	56,70	16,20	7,10	-	-	-	-	10,30	9,70
Мел	2,35	0,50	0,19	54,22	0,24	0,01	0,11	42,18	0,20
Боксит	5,00	49,90	21,30	4,60	0,34	-	0,51	13,27	5,08

Результаты расчета сырьевых шихт на основе белитового шлама для получения цементного клинкера приведены в таблице 4.

**Таблица 4.** Результаты расчета сырьевых шихт на основе белитового шлама (БШ) для получения цементного клинкера

Сырьевая шихта	Химический состав клинкера, мас. %							Минералогический состав	Модульные характеристики		
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	R <sub>2</sub> O	Прочее		КН	n	p
1. Мел (31,31%); БШ (62,72%); Боксит (5,97%)	21,83	5,29	2,66	65,25	1,42	0,80	2,77	C <sub>3</sub> S = 60,43 C <sub>2</sub> S = 17,00 C <sub>3</sub> A = 9,48 C <sub>4</sub> AF = 8,07	0,91	2,75	1,99
2. Мел (74,41%); Аргиллит (18,1%); БШ (4,49%); Боксит (3,00%)	20,17	7,40	3,22	65,29	0,40	0,21	3,31	C <sub>3</sub> S = 58,08 C <sub>2</sub> S = 14,03 C <sub>3</sub> A = 14,14 C <sub>4</sub> AF = 9,78	0,92	1,90	2,30

КН – коэффициент насыщения; n – силикатный модуль; p – глиноземный модуль

Как видно, и трех-, и четырехкомпонентная шихта позволяет получать клинкер с удовлетворительными характеристиками. Вместе с тем, трехкомпонентная сырьевая шихта на основе шлама, мела и боксита является более предпочтительной, так как позволяет более эффективно утилизировать белитовый шлам с меньшим расходом такого природного компонента как мел или известняк.

### Выводы

Таким образом, из полученных результатов следует, что образующийся после извлечения глинозема белитовый шлам можно утилизировать в цементном производстве либо путем добавления его в цемент, либо использовать его в качестве компонента при получении цементного клинкера. Добавление белитового шлама в портландцемент в количестве до 10-20 % не вызывает существенных отклонений в прочности цемента на сжатие согласно нормативам ДСТУ Б.В.2.7-187:2009.

Проведенные расчеты сырьевых шихт на основе белитового шлама показывают, что применение трехкомпонентной сырьевой шихты (мел– шлам - боксит) обеспечит энерго- и ресурсосбережение в производстве цементного клинкера.

**Список использованной литературы**

1. Лайнер, А. И. Производство глинозема / А. И. Лайнер, Н. И. Еремин, Ю. А. Лайнер. М.: Металлургия, 1978. — 420 с.
2. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества / А. В. Волженский, Ю. С. Буров, В. С. Колокольников. — М.: Стройиздат, 1979. — 476 с.
3. Сычев, М. М. Алит и белит в портландцементном клинкере и процессы легирования / М. М. Сычев, В. И. Корнеев, Н. Ф. Корнеев. Под ред. члена-корр. АН СССР Н. А. Торопова. — М.-Л.: Изд-во литературы по строительству, 1965. — 152 с.
4. Пашкевич, Л. А. Термография продуктов глиноземного производства / Л. А. Пашкевич, В. А. Броневои, И. П. Краус. — М.: Металлургия, 1983. — 128 с.
5. Сизяков, В. М. Эффективные способы комплексной переработки небокситового алюминиевого сырья на глинозем и попутные продукты / В. М. Сизяков, Г. З. Насыров // Цветные металлы. — 2001. — № 12. — С. 63–69.
6. Сафонов, Н. А. Исследование и выбор оптимального компонентного и химического состава цементных сырьевых шихт при переработке белитового шлама / Н. А. Сафонов, О. Г. Юхнова, В. Е. Лавренов // Повышение эффективности технологии производства глинозема и попутных продуктов. Сборник научных трудов. — Л.: ВАМИ, 1984. — С. 106–113.
7. Волконский, Б. В. Использование белитового шлама на Ачинском цементном заводе / Б. В. Волконский, Н. А. Сафонов, И. А. Семченко // Цемент. — 1975. — № 10. — С. 14–15.
8. Сафонов, Н. А. Особенности переработки сырьевых шихт, содержащих белитовый шлам / Н. А. Сафонов, И. А. Семченко, Е. А. Зотова // Цемент. — 1979. — № 3. — С. 13–14.

Надійшла до редколегії 18.02.2014.

**А. О. Клименко, Т. В. Шаповалова, Л. М. Реброва ВИКОРИСТАННЯ БЕЛИТОВОГО ШЛАМУ ГЛИНОЗЕМНОГО ВИРОБНИЦТВА В ЯКОСТІ ДОМІШКИ ПІД ЧАС ОТРИМАННЯ ЦЕМЕНТУ**

Розглянута можливість використання белитового шламу, отриманого після вилучення глинозему під час вилуговування алюмокальцієвого спеку, в цементній промисловості. Приведено фізико-хімічні властивості белитового шламу, розрахунок сировинної шихти для виробництва цементного клинкеру на основі белитового шламу, а також експериментальні дані використання белитового шламу в якості домішки в портландцемент.

**Ключові слова:** алюмокальцієвий спек; алюмінат натрію; белитовий шлам; цементний клинкер; портландцемент; аргіліт; крейда; боксит.

**A. Klymenko, T. Shapovalova, L. Rebrova USING OF BELITE SLUDGE WHILE ALUMINA PRODUCTION AS AN ADDITIVE IN THE MANUFACTURING OF CEMENT**

Products of utilization of technogenic wastes (mining and cleaning of coal, clay and kaolin, ash-and-slad wastes from TES etc.) using method of sintering with limestone are: alumina, belite sludge and other by-products. Depending on source of composition the belite sludge can be either  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  or  $\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ .

The technology of extraction of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  from nepheline concentrate using method of sintering with limestone is realized at Achinskiy alumina works, Volkhovskiy aluminium plant and Pikalevske association "Alumina". Because of high content of alkaline components in nepheline the stabilization of  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  is taken place, which is used for manufacturing of cement and building materials (blocks and bricks).

The possibility of belite sludge ( $\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) usage is obtained after the extraction of alumina by leaching alumina-calcium cake in the cement production industry. Showing physicochemical properties of the belite sludge, raw batch calculation for producing cement clinker based on the belite sludge, and also experimental data of belite sludge usage as an additive to portland cement.

**Key words:** alumina-calcium cake; sodium aluminate; belite sludge; cement clinker; portland cement; argillite; chalk; bauxite.

**Клименко Андрей Александрович** - аспирант, ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина, E-mail: sandklm@rambler.ru.

**Шаповалова Тамара Викторовна** – ст. препод. кафедры «Природоохранная деятельность», ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», ул. Артема, 58, 83001, г.Донецк, Украина.

**Реброва Лидия Макаровна** – зав. лаборатории ООО «Промцемент», ул. Заводская, 1, 87302, г. Амвросиевка, Донецкая область, Украина.