

клінкеру. Клінкер тимчасово складається на складі 9. Далі клінкер з гіпсом і висушеним і подрібненим в дробарці 10 відвальним шлаком надходять в цех помелу клінкеру 11 для приготування ШПЦ. Останній подрібнюється до залишку менше 15% на ситі № 008, що відповідає питомій поверхні 3000 см²/г.

Запропонований спосіб має переваги з позицій екології та радіаційного захисту населення: забезпечує зниження питомої радіоактивності і здатності до еманції ізотопів радону ШПЦ, зменшення доз γ -випромінювання готового будівельного матеріалу і внутрішнього опромінення людини, вирішує екологічні проблеми при використанні відвальних доменних шлаків, спрямований на скорочення паливно - енергетичний витрат і підвищення ефективності виробництва шлакопортландцементу. Схема маловідходної ресурсозберігаючої технології виробництва будівельних матеріалів із застосуванням шлаків розширює сировинну базу для виробництва будівельних матеріалів з одночасним скороченням матеріальних витрат і вирішенням зменшення антропогенного навантаження на навколишнє середовище промислових областей України, для яких характерне накопичення промислових відходів.

ЗНИЖЕННЯ АНТРОПОГЕННОГО НАВАНТАЖЕННЯ НА НАВКОЛИШНЄ СЕРЕДОВИЩЕ ШЛЯХОМ ПЕРЕРОБКИ ДОМЕННИХ ШЛАКІВ

*Калюжна Ю.С., к.т.н.,
Роменська Д.В., здобувач першого рівня вищої освіти,
Харківський національний автомобільно-дорожній університет, Україна
uskalmikova@gmail.com*

Металургійні шлаки є хорошою сировиною для виробництва будівельних матеріалів. Поширення шлаків, хоча і нерівномірне, по території країни робить їх застосування ще більш ефективним, так як знижується дальність візки матеріалів до об'єктів будівництва. Найбільшою мірою використовують шлаки чорної металургії, особливо доменні. Більше 50% доменних шлаків переробляють в гранульований, а інші йдуть у відвали і хвостосховища, і тим самим захаращують землі, забруднюють ґрунт, воду, повітряний басейн. Однак, при вивченні і подальшій раціональній переробки відвальні доменні шлаки можуть розглядатися як цінна сировина для виробництва будівельних матеріалів і тим самим зменшити шкідливий вплив на навколишнє середовище (НС), здоров'я людини і підвищити екологічну безпеку.

Були досліджені відвальні доменні шлаки металургійних комбінатів України: ВАТ «Запоріжсталь»; ПАТ «Маріупольський металургійний комбінат»; ВАТ «Дніпровський металургійний комбінат»; ПАТ «Алчевський металургійний комбінат»; ВАТ «Арселор Mittal Кривий Ріг» за допомогою

експериментальних методів. Мінералогічний склад відвальних доменних шлаків визначено за допомогою рентгенофазового і петрографічного аналізу. Елементний склад і морфологія поверхні частинок відвальних доменних шлаків досліджено методом електронно-зондового мікροаналізу на скануючому електронному мікроскопі. Гамма-спектрометричним методом встановлено показники радіаційної активності шлаків. Гідралічну активність зразків визначено титриметричним методом. Представницькі проби доменних шлаків відбиралися відповідно до правил, викладених в рекомендаціях. Розсіювання на гранулометричні фракції проводилося за допомогою набору сит. Виділено фракції, мм: > 20, 10-20, 5-10, 2,5-5, 1,25-2,5, 0,63-1,25, <0,63.

Виконана екологічна оцінка стану навколишнього середовища поблизу відвалів доменних шлаків з виявленням факторів негативного впливу на компоненти навколишнього середовища. Накопичення відвальних доменних шлаків у відвалах супроводжується негативним впливом на геологічне середовище, атмосферне повітря, водне середовище, ґрунти. До негативних явищ геологічного походження слід віднести просадочні властивості ґрунтів. Основною забруднюючою речовиною (ЗР), що викидається в атмосферне повітря при зберіганні шлаків на території відвалів, є неорганічний пил (що містить діоксид кремнію). Пилоподібні шлакові частинки розносяться вітром на прилеглі території, накопичуються у верхньому шарі ґрунту. Негативний вплив шлакові відвали чинять на підземні і поверхневі води. З поверхневим стоком забруднюючі речовини надходять у поверхневі води річок та ґрунтові води, змінюючи їх хімічний склад, збільшуючи концентрацію сульфат-іона, заліза загальною, марганцю та ін.

Гамма-спектрометричний аналіз шлаку виконаний за допомогою сцинтиляційного гамма-спектрометра СЕГ-001 «АКП-С», діапазон вимірюваних енергій, гамма-випромінювання якого становить від 50 до 3000 кеВ. Досліджувані проби поміщалися в вимірювальний посудину Марінеллі об'ємом 1 л. Час вимірювання активності природних радіонуклідів в середньому становила 2 години. Межа основної похибки вимірювання активності для геометрії «Марінеллі» ($P = 0,95$) не більше 25%. Для обробки результатів вимірювань використовувалося програмне забезпечення Akwin. Встановлено I клас радіаційної небезпеки досліджених доменних шлаків.

До складу досліджених шлаків входять природні радіонукліди: представники радіоактивних сімейств ^{226}Ra і ^{232}Th (α , γ - випромінювачі) і ^{40}K (β , γ - випромінювач), що не належить до радіоактивних рядів. Основний внесок в величину $S_{\text{эф}}$ в переважній більшості випадків вносить радіонуклід ^{226}Ra , потім - ^{232}Th . Згідно величини $S_{\text{эф}}$ шлаки і їх окремі фракції відносяться до першого класу радіаційної небезпеки, для якого $S_{\text{эф}}$ не перевищує величини 370 Бк / кг. Подібні матеріали можуть використовуватися в будівництві без обмеження. При цьому враховується фактор небезпеки - γ - випромінювання будівельного матеріалу і не враховується ймовірність виділення ізотопів радону з пір матеріалу. Однак саме остання обставина може бути основною причиною внутрішнього легеневого опромінення людини при його перебуванні в

кам'яному приміщенні. Небезпека внутрішнього опромінення збільшується при зростанні вкладу ізотопу ^{226}Ra в величину $C_{\text{эф}}$.

Склад кристалічної частини шлаків визначено за допомогою рентгенофазового аналізу, проведеного на порошковому дифрактометрі Siemens D500 в мідному випромінюванні з графітовим монохроматором. Використано приблизно по $0,5 \text{ см}^3$ кожного зразка. Це кількість ретельно розтирали і перемішували алундові ступці протягом 20 хв, після чого отриманий порошок поміщали в скляну кювету з робочим об'ємом $2 \times 1 \times 0,1 \text{ см}^3$ для реєстрації дифрактограм. Повнопрофільні дифрактограми виміряні в інтервалі кутів $5 < 2\theta < 100^\circ$ з кроком $0,02^\circ$ і часом накопичення 30 с. Первинний пошук фаз виконаний по картотеці PDF-1, після чого був виконаний розрахунок рентгенограм за методом Рітвельда з використанням програми FullProf. Розрахунок за методом Рітвельда проводився з уточненням параметрів решітки і параметрів, що описують профіль рентгенівських ліній. Для обліку інструментальної функції профілю використана рентгенограма гексаборід лантану.

Згідно первинним дифрактограмам окремих гранулометричних фракцій доменного шлаку Маріупольського металургійного комбінату імені Ілліча після проведеного рентгенофазового аналізу за результатами пошуку в картотеці PDF-1 знайдено кілька фаз. Їх наявність потребувала підтвердження розрахунками за методом Рітвельда щодо факту не зовсім задовільної відповідності спостережуваним на дифрактограмах піків: $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ - ранкін, SiO_2 - кварц, $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$ - бредігіт, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ - окерманіт, CaSiO_3 - псевдоволластоніт, KAlSi_3O_8 - мікроклін., мусковіт, енстатит, фторапатит, ілліт. Розрахунок мікроструктурних характеристик показав відсутність розширення піків у всіх зразках, тобто середній розмір часток перевищує верхню межу виявлення (приблизно $> 500 \text{ нм}$), помітні мікронапруги відсутні.

Рівноважний стан, звичайний при кристалізації доменних шлаків, призводить до того, що фактичний мінералогічний склад шлаків помітно відрізняється від рівноважного або теоретично розраховується. Так, наприклад, згідно з кінцевими продуктами кристалізації основних доменних шлаків є геленіт, ранкін і β -двухкальцієвий силікат або ранкін, псевдоволластоніт і гелен. У досліджуваному шлаці більший масовий внесок у мінералів окерманіта, псевдоволластоніта і ранкініта.

Основним компонентом у всіх фракціях є окерманіт – аналог геленіту. При його уточненні підтвердилося можливе заміщення магнію залізом в катіонних поліедрах. Окерманіт відноситься до діортосилікатів. Псевдоволластоніт і окерманіт характеризуються гідравлічною активністю на відміну від геленіту, тому така заміна одного меліліта іншим є вигідною з позицій використання шлаку в виробництві в'язучих речовин. Псевдоволластоніт є метастабільним мінералом, з чим і пов'язана його підвищена активність. Бредігіт також гідравлічно активний. Зміст даного мінералу збільшується зі зменшення розмірів частинок фракції, у фракції $> 20 \text{ мм}$ даний мінерал відсутній. Це може бути непрямым свідченням того, що недостатній вміст стабілізатора P_2O_5 в

шлаку призвело до силікатної розпаду β -модифікації ортосиліката кальцію. Зміст гідралічно неактивного мінералу ранкініта в великій фракції приблизно вдвічі перевищує таке в інших фракціях. Присутність ранкініта характерно для бідних глиноземом доменних шлаків України.

Кварц міститься, в основному, у фракції 2,5-5,0 мм, в інших фракціях його зміст істотно менше. Фторапатіт і ілліт знайдені тільки в великій фракції в домішкових кількостях. Їх наявність в інших фракціях відсіву виключити не можна, тому що в використаній для розрахунку програмі FullProf максимальне число фаз дорівнює восьми, тому ці мінерали можуть бути присутніми в дрібних фракціях в кількостях менше 1-2 %.

Малий вміст аморфної фази у фракціях шлаку підтверджується відсутністю хвилеподібності і наявністю чітких піків на дифрактограмах. Присутність двухкальцієвого силікату (бредігіта) – мінералу з високою кристалізаційною здатністю забезпечує переважання кристалічної частини. Присутність мінералів в кристалічному стані є корисним з позицій підвищення міцності в'язучих на основі даних шлаків.

Досліджено мінералогічний, оксидний і елементний склад відвальних доменних шлаків і науково обґрунтовано маловідходну утилізацію доменних шлаків при отриманні портландцементу, шлакопортландцементу, шлаколужних в'язучих. Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено підвищення екологічної безпеки за рахунок утилізації відвальних доменних шлаків у виробництві будівельних матеріалів. Обґрунтовано використання відвальних доменних шлаків як техногенної сировини у виробництві будівельних матеріалів з урахуванням отримання екологічно безпечного будівельного матеріалу.

ВИКОРИСТАННЯ ДОМЕННИХ ШЛАКІВ ЯК СИРОВИННИХ КОМПОНЕНТІВ ВИРОБНИЦТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ

Калюжна Ю.С., к.т.н.,

*Трохимченко І.М., здобувач першого рівня вищої освіти,
Харківський національний автомобільно-дорожній університет, Україна
uskalmikova@gmail.com*

За різними оцінками, в Україні накопичено приблизно 35–36 млрд т різних техногенних відходів. Обсяг накопичених у відвалах золошлакових матеріалів, твердих продуктів згорання вугілля від ТЕЦ – понад 250 млн т, металургійних шлаків – понад 180 млн т. При виплавці чавуну на кожен тону основної продукції утворюється 0,5-1 т шлаку. Металургійні шлаки – це основна маса відходів металургійних процесів, які складаються у відвали і займають сотні гектарів землі. Більшість із них хоч і мають ресурсну цінність, у буквальному сенсі зберігаються під відкритим небом; 54,5% обсягу металургійних шлаків