



УДК 662.25:539.16

М.И. УХАНЕВА, преподаватель,

Э.Б. ХОБОТОВА, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой, Ю.С. КАЛМЫКОВА, соискатель

Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет (ХНАДУ), г. Харьков

## РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПРОИЗВОДСТВА ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТА С ПОНИЖЕННОЙ УДЕЛЬНОЙ РАДИОАКТИВНОСТЬЮ

Изучена возможность использования отвального доменного шлака для производства шлакопортландцемента. Разработана технологическая схема такого производства.

**доменный шлак, радиоактивность, гидравлическая активность, шлакопортландцемент**

Образование и накопление отходов различных добывающих и перерабатывающих отраслей промышленности происходит более высокими темпами, чем их утилизация. Отходы складываются в отвалы и хвостохранилища, что ухудшает экологическую обстановку во многих регионах Украины. Разработка отвалов, терриконов и других хранилищ отходов могла бы привести к резкому оздоровлению окружающей среды во многих промышленных регионах, предотвратить загрязнение почвы, воды, атмосферного воздуха и вернуть в сельскохозяйственное использование земли после ликвидации расположенных на них отвалов. Многие отходы являются ценными и незаменимыми компонентами сырья для производства продукции. Эффективное, рациональное использование отходов, создание малоотходных производств – очень важные, сложные и многовариантные задачи.

В первую очередь это относится к металлургической промышленности, основными отходами которой являются доменные и металлургические шлаки. В зависимости от режима охлаждения доменных шлаков получают медленноохлажденные, отвальные (неактивные или закристаллизованные) и быстроохлажденные, гранулированные (активные или аморфные) шлаки. Если первые чаще всего накапливаются в шлакоотвалах, то вторые утилизируются в строительной отрасли. Производство строительных материалов, цементная отрасль в больших объемах и высокоэффективно используют вторичные ресурсы для изготовления продукции. Одним из видов строительной продукции, получаемой с использованием гранулированных шлаков, является шлакопортландцемент (ШПЦ). Однако в целом степень использования отходов металлургии в строительстве до сих пор остается низкой, так как отвальные доменные шлаки складываются в отвалы и в настоящее время практически не утилизируются, а под их хранение отчуждаются большие площади земли. При пылении шлакоотвалов загрязняется атмосферный воздух и близлежащие территории.

Современная цементная промышленность Украины испытывает дефицит сырья, поэтому важным является развитие производства на основе использования отходов [1]. Одновременно возможно решение двух задач: защита окружающей природной среды и обеспечение стройиндустрии материальными ресурсами при минимуме затрат на их добычу. В этой связи актуальны систематические научные исследования по рациональному использованию отходов, созданию малоотходных и комплексных производств [2]. Отвальные доменные шлаки являются тем видом отходов, которые необходимо дорабатывать, исследовать их свойства и характеристики, разрабатывать последовательность технологических операций использования: сушку, грануляцию, гранулометрическое разделение и т.д.

Одним из перспективных направлений утилизации отвальных доменных шлаков является производство многокомпонентных цементов – ШПЦ [3]. Ранее установлено [4], что использование доменного шлака вместо части глинистого компонента приводит к некоторым особенностям минералообразования при спекании клинкера. В частности, связывание CaO происходит медленнее, чем при использовании обычной известково-глиняной шихты. Предварительная термическая обработка гранулированных шлаков при 1000–1200 °С, вызывающая кристаллизацию аморфной части, несколько снижает реакционную способность шлаков в реакции с CaO. Однако с повышением температуры до 1400 °С это различие исчезает. Если используются кислые шлаки, то их отрицательное влияние практически не проявляется.

Отвальные доменные шлаки изначально находятся в кристаллическом состоянии, поэтому их активность в реакции с известью в температурном интервале до 1200 °С невысока, однако при дальнейшем повышении температуры они выступают в кристаллической форме, аналогичной форме гранулированных шлаков. Таким образом, значительных различий в кинетике процесса спекания



клинкера и его энергоёмкости при использовании отвальных и гранулированных шлаков не прогнозируется.

Структура клинкера, полученного на основе шлакового сырья, мало чем отличается от структуры обычного портландцементного клинкера [4]. В целом, ШПЦ имеют ряд преимуществ перед обычным портландцементом, а именно: повышенную прочность, коррозионную стойкость изготовленных из них бетонов, выдержку бетонами жестких режимов пропаривания, экономию топлива при производстве ШПЦ.

Однако для создания технологии производства ШПЦ необходимо тщательное изучение ряда свойств используемых отвальных доменных шлаков. В частности, гидравлические свойства определяют способность минералов шлаков (либо его фракций) к твердению; радиационные свойства позволяют сделать заключение о принадлежности шлаков к определенному классу радиационной опасности и, следовательно, об ограниченной возможности их использования в определенных видах строительства.

Критериями для принятия решения о возможности применения фракций доменного шлака при производстве ШПЦ являются:

- наличие минералов, способных взаимодействовать с водой, т.е. обладающих гидравлической активностью;
- величина эффективной удельной активности естественных радионуклидов  $S_{эфф}$ .

Согласно Нормам радиационной безопасности Украины (НРБУ-97) для материалов I класса радиационной опасности, используемых в строительстве без ограничений,  $S_{эфф}$  не должна превышать 370 Бк/кг.

Согласно ГОСТ 10178-85, массовая доля шлака в ШПЦ должна быть не менее 20 % и не более 80 %. Гипс в количестве не более 5 % от массы цемента вводится в ШПЦ для регулирования сроков схватывания, а также в качестве активатора твердения шлака. Для производства ШПЦ используется клинкер, приготовленный из шлакосодержащего шлама. При замене глины шлаком в портландцементной сырьевой смеси 60 % необходимо оксида кальция (CaO) вносится с известняком в виде карбоната кальция ( $CaCO_3$ ), разлагаемого в процессе обжига. Остальные 40 % CaO поступают вместе с отобранной фракцией отвального доменного шлака. В шлаке отсутствует гидратная вода, что снижает энергоёмкость стадии обжига клинкера.

Отобранная фракция отвального доменного шлака сушится в барабанной (или вихревой) сушилке при температуре около 600 °C до остаточной влажности – менее 1 %. Высушенный материал подается в сырьевой цех, где он используется в качестве глинистого компонента

сырьевой смеси, и в цех помола клинкера для приготовления ШПЦ. Последний измельчается до остатка менее 15 % на сите № 008, что соответствует удельной поверхности 3000  $см^2/г$ . Производство ШПЦ экономически выгодно, поскольку в состав цемента вводится большое количество дешевого шлака, при этом экономно расходуется топливо и электроэнергия. Стоимость ШПЦ, содержащего 50–70 % шлака, на 30–40 % ниже стоимости портландцемента.

Известный способ изготовления ШПЦ [5] заключается в совместном помоле портландцементного клинкера и гранулированного шлака или тщательном смешении в сухом виде этих отдельно измельченных материалов с добавлением в обоих случаях гипса (до 5 % от массы сухой смеси). При этом измельчать клинкер можно в одну или две стадии. При одностадийном помоле шлак, клинкер и гипс одновременно загружаются в мельницу, а при двухстадийном – вначале измельчаются клинкер с гипсом до удельной поверхности порядка 2000–2500  $см^2/г$ , а затем в мельницу вводится шлак. Недостатком подобной технологии является отсутствие радиационного контроля доменного шлака, а при двухстадийном помоле – усложнение технологии производства, увеличение затрат электроэнергии. Кроме того, предусматривается использование только гранулированных, но не отвальных доменных шлаков.

Авторами способа производства быстротвердеющего ШПЦ [6] предусмотрено соотношение количества клинкера и гранулированного доменного шлака – 60 % к 40 %. При этом вначале производят грубый помол клинкера до остатка на сите № 008 45–50 %, а затем смесь, состоящую из предварительно молотого клинкера (60 %), шлака (40 %) и добавки гипса (4 %), размалывают до удельной поверхности 4000  $см^2/г$ . Существенным недостатком данного способа является снижение производительности мельниц почти вдвое и увеличение расхода электроэнергии при помоле цемента до удельной поверхности 4000–5000  $см^2/г$ .

Согласно способу изготовления ШПЦ [7], содержащего (% масс.) доменный шлак (50,0–59,0), портландцемент (35,0–45,0), гипс (3,5–4,5), волокнистый силикат магния (0,5–1,0), соду (0,5–1,0), достигается технический результат – повышение морозостойкости ШПЦ. Недостатком способа является его высокая стоимость и материалоемкость: по сравнению с используемыми составами ШПЦ дополнительно введены два компонента – сода и волокнистый силикат магния, являющийся редким и дорогостоящим материалом.

Возможно применение гранулированного шлака с его массовым вкладом в ШПЦ в широком диапазоне – от 20 % до 80 % [8], при этом добавка гипса не превышает



5 % массы цемента. Для производства ШПЦ используется шлакосодержащий клинкер. Недостатком способа является применение в техпроцессе только гранулированного доменного шлака, в результате чего многотоннажные отвалы доменного шлака не утилизируются и, таким образом, не решается проблема загрязнения окружающей среды. Кроме того, гранулированный шлак используется без предварительного разделения на фракции, в результате чего исключается возможность улучшения качества ШПЦ за счет включения в состав фракции гидравлически активных минералов, снижения уровня радиоактивности ШПЦ и сохраняется реальная опасность повышения интенсивности радоновыделения готовым бетоном.

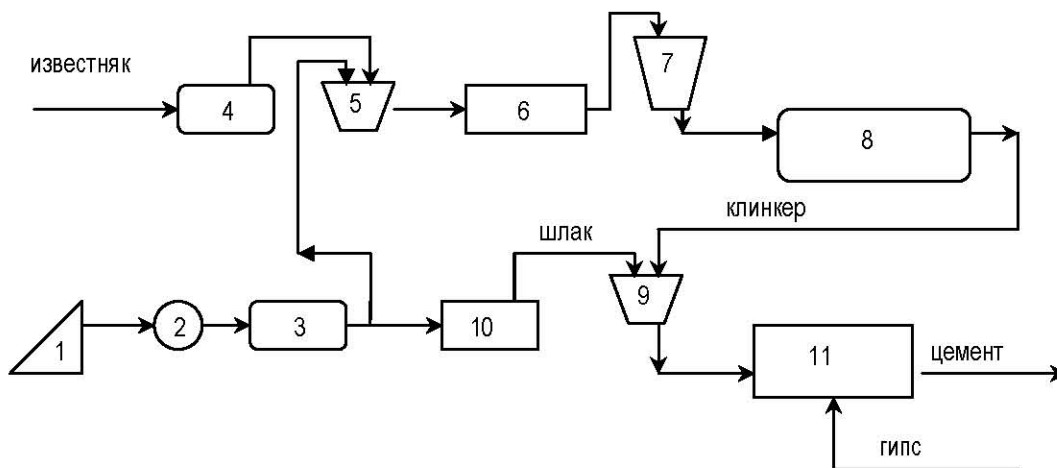
С целью уменьшения удельной активности естественных радионуклидов утилизируемого шлакового компонента с одновременным повышением его гидравлической активности и решения экологических проблем путем использования отвальных доменных шлаков предложена определенная последовательность технологических операций. Разработанный способ производства ШПЦ [9] возможен на цементных заводах при изготовлении радиационно-безопасного ШПЦ, предназначенного для сооружения зданий социального и жилого назначения. Сущность способа изготовления ШПЦ состоит в совместном помоле шлакопортландцементного клинкера и отвального доменного шлака. Первоначальной стадией является выделение гранулометрической фракции доменного шлака, обладающей пониженными радиационными характеристиками. Для этого проводят рассев отвального доменного шлака на гранулометрические фракции и определяют их радиоактивные характеристики с помощью гамма-спектрометрического метода. Оптимальной считается та фракция шлака, которая

имеет низкий уровень активности природных радионуклидов и включает гидравлически активные минералы, что определяется с помощью рентгеноструктурного анализа. В дальнейшем отобранные фракции используются вместо части глинистого компонента в процессе обжига сырьевой смеси для получения шлакопортландцементного клинкера. Полученный клинкер перемалывается совместно с отобранной фракцией шлака. Подобная совокупность технологических операций обеспечивает снижение удельной радиоактивности и способности к эманации изотопов радона из ШПЦ, уменьшение доз внешнего гамма-излучения готового строительного материала и внутреннего облучения человека в зданиях из шлакопортландбетона.

Величины удельных радиоактивностей отдельных радионуклидов экспериментально определяются гамма-спектрометрическим методом. По их значениям рассчитывается эффективная удельная активность  $C_{эфф}$ , равная взвешенной сумме удельных активностей радия-226, тория-232 и калия-40 (НРБУ-97)

$$C_{эфф} = C_{Ra} + 1,31C_{Тн} + 0,086C_{К}$$

где 1,31 и 0,086 – взвешенные коэффициенты для тория-232 и калия-40 по отношению к радю-226. Класс радиационной опасности строительного материала определяется по значению  $C_{эфф}$ . Доменный шлак, как и его отдельные фракции, относится к I классу радиационной опасности, для которого  $C_{эфф}$  не превышает величины 370 Бк/кг. Данные материалы могут использоваться в строительстве без ограничения. Однако подобный подход учитывает только гамма-излучение материала, но не его способность к радоновыделению. Проблема накопле-



**Рисунок 1 – Технологическая схема способа получения радиационно-безопасного шлакопортландцемента с использованием отвального доменного шлака:**

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



ния радона в жилых и производственных помещениях является очень актуальной, но, несмотря на это, до сих пор не существует строгого регламентирования способности строительных материалов к эманиции радона-222. В связи с этим будет целесообразно в пределах уровней радиоактивности для I класса радиационной опасности выбирать материал с наименьшим значением  $C_{эфф}$ : для отвального доменного шлака ОАО «Запорожсталь» – гранулометрическая фракция > 20 мм.

Технологическая схема способа получения радиационно безопасного ШПЦ представлена на рис. 1.

Отвальный доменный шлак со склада шлака 1 поступает на сита 2, где осуществляется отбор наиболее радиационно безопасной фракции шлака. Отобранная фракция сушится в барабанной (или вихревой) сушилке 3 при температуре около 600 °С до остаточной влажности – менее 1 %. Высушенный материал подается в сырьевой цех 5, где шлак используется как глинистый компонент сырьевой смеси. Туда же подается высушенный в сушилке 4 известняк. После дозирования сухой шлак и известняк подвергаются совместному помолу в сырьевую муку в шаровой мельнице 6. Тщательно перемешанная и откорректированная в смесительных силосах 7 сырьевая мука поступает во вращающую печь 8, где осуществляется обжиг сырьевой смеси с получением портландцементного клинкера. Клинкер временно складывается на складе 9. Далее клинкер с гипсом, высушенным и измельченным в дробилке 10 отвальным шлаком поступают в цех помола клинкера 11 для приготовления ШПЦ. Последний измельчается до остатка менее 15 % на сите № 008, что отвечает удельной поверхности 3000 см<sup>2</sup>/г.

## ВЫВОДЫ

Предложенный способ имеет преимущества, поскольку обеспечивает:

- снижение удельной радиоактивности и способности к эманиции изотопов радона из ШПЦ;
- уменьшение доз гамма-излучения готового строительного материала и опасности внутреннего облучения человека;

Вивчено можливість використання відвального доменного шлаку для виробництва шлакопортландцементу. Розроблено технологічну схему такого виробництва.

- решение экологических проблем использования отвальных шлаков;
- сокращение топливно-энергетических затрат и повышение эффективности производства шлакопортландцемента.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Щербицкий, Б.В.** Интенсификация производства строительных материалов и рациональное природопользование / Б.В. Щербицкий, В.Г. Сахаев, В.А. Яценко. – К. : Будівельник, 1990. – 136 с.
2. Эффективность использования промышленных отходов в строительстве / Под ред. Я.А. Рекитара. – М. : Стройиздат, 1975. – 184 с.
3. **Болдырев, А.С.** Технический прогресс в промышленности строительных материалов / А.С. Болдырев, В.И. Добужинский, Я.А. Рекитар. – М.: Стройиздат, 1980. – 399 с.
4. **Бутт, Ю.М.** Портландцементный клинкер / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев. – М. : Изд-во лит-ры по стр-ву, 1967. – 303 с.
5. **Резниченко, П.Т.** Охрана окружающей среды и использование отходов промышленности: справочник / П.Т. Резниченко, А.П. Чехов. – Днепропетровск : Промінь, 1979. – 173 с.
6. **Сатарин, В.И.** Быстротвердеющий шлакопортландцемент / В.И. Сатарин, Я.М. Сыркин, М.Б. Френкель. – М. : Стройиздат, 1970. – 152 с.
7. Заявка 2006146182/03 Ru 2329980 С1. Шлакопортландцемент / Щепочкина Ю.А. – 25.12.2006; опубл. 27.07.2008; Бюл. № 21. – 216 с.
8. **Будников, П.П.** Гранулированные доменные шлаки и шлаковые цементы / П.П. Будников, И.Л. Значко-Яворский. – М. : Стройиздат, 1953. – 223 с.
9. Патент UA 41223 U, МПК C04B7/14 (2009.01). Спосіб виготовлення радіаційно безпечного шлакопортландцементу з використанням відвального доменного шлаку / Е.Б. Хоботова, М.І. Уханьова, Ю.С. Калмикова; власник ХНАДУ. – Заявка U 2008 14552 від 17.12.2008; опубл. 12.05.2009; Бюл. № 9. – 156 с.

*Поступила в редакцию 15.04 2009*

Usability of waste blast-furnace slag for producing portland-slag cement is examined. Flowsheet of such production is developed.