

УДК 628.518:539.16

**Ю.С. КАЛМЫКОВА**, соискатель, **Э.Б. ХОБОТОВА**, докт. хим. наук, профессор, заведующий кафедрой,  
**С.Н. ТОЛМАЧЕВ**, канд. техн. наук, доцент, **М.И. УХАНЕВА**, аспирант, старший преподаватель  
Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет (ХНАДУ), г. Харьков

## ОТВАЛЬНЫЙ ДОМЕННЫЙ ШЛАК КАК ТЕХНОГЕННОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Изучен химический элементный, радионуклидный и минералогический состав отвального доменного шлака. Доказано соответствие оксидного состава требованиям, предъявляемым к строительным материалам, и наличие гидравлической активности шлака, обеспечивающие возможность его использования в производстве вяжущих материалов.

**Ключевые слова:** отвальный доменный шлак, оксид, минерал, вяжущие вещества.

Ежегодно предприятиями Украины, по данным разных источников, накапливается от 1,5 до 1,7 млрд т твердых промышленных отходов. Отвалы, терриконы, хвостохранилища и шламонакопители размещены на площади 160–180 тыс. га, и эта площадь увеличивается со скоростью 3–6 тыс. га/год [1–3]. Места хранения отходов являются источниками химического загрязнения поверхностных и подземных вод, атмосферного воздуха и статической нагрузки на геологическую среду. Проблема отходов имеет ряд экологических и экономических аспектов, и требуется принятие неотложных мер по ее решению [4].

Одним из эффективных и оптимальных направлений утилизации твердых промышленных отходов является использование их в строительной отрасли. Многие разновидности металлургических и особенно доменных шлаков по химическому составу приближаются к портландцементу, однако степень использования металлургических шлаков в строительстве до сих пор остается сравнительно низкой. В производстве строительных материалов используются только охлаждаемые гранулированные (активные стекловидные) шлаки. Применение отвальных шлаков в производстве вяжущих материалов ограничено, поскольку подобные шлаки представляют собой попутную комплексно производимую продукцию металлургического предприятия, которая требует изучения для решения вопроса наиболее эффективной и экономически выгодной утилизации в строительстве. Таким образом, для оптимизации направления использования промышленных отходов как техногенного сырья необходима комплексная технико-экономическая оценка, учитывающая все факторы: химико-минералогические, технологические, экологические и экономические характеристики.

Цель данной работы – оценка химического элементного, минералогического составов и гидравличе-

ской активности фракций отвального доменного шлака ПАО Днепропетровского металлургического комбината им. Ф.Э. Дзержинского (ДМКД) с позиций использования в производстве вяжущих материалов.

Экспериментальные методы исследования – рентгенофазовый анализ для определения минералогического состава фракций шлака, электронно-зондовый микроанализ для определения химического элементного, оксидного составов фракций шлака и изучения морфологических особенностей поверхности частиц, гамма-спектрометрический анализ для определения радионуклидного состава и удельной эффективной радиоактивности фракций шлака. Методика проведения эксперимента полностью соответствует описанной в работе [5]. Представительская проба доменного шлака отбиралась в соответствии с правилами, изложенными в рекомендациях [6], рассеивание на гранулометрические фракции проводилось с помощью набора сит.

Результаты рентгенофазового анализа образцов отвального доменного шлака ДМКД представлены в табл. 1.

Согласно полученным дифрактограммам образцов шлака ДМКД найдено несколько фаз:  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  – ранкинит,  $\text{Ca}_4\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$  – бредигит,  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  – окерманит,  $\text{CaSiO}_3$  – псевдоволластонит,  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  – геленит,  $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  – мервинит,  $\text{Ca}_3(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)(\text{OH})_2$  – деллаит,  $\text{KFeO}_2$  – феррат калия,  $\text{FeS}_2$  – марказит ( в табл. 1 приведены массовые доли каждой из указанных фаз).

Результаты электронно-зондового исследования образцов отвального доменного шлака ДМКД представлены в табл. 2.

Образцы фракций шлака имеют сходный фазовый состав с незначительным варьированием количественного содержания фаз. Основными фазами фракций шлака являются геленит, псевдоволластонит, мервинит и



Таблица 1 – Результаты рентгенофазового анализа фракций отвального доменного шлака ДМКД

Фаза	Массовая доля минералов (%) во фракциях, мм				средняя проба
	<0,63	2,5–5,0	>10, цвет		
			светло-серые	темно-серые	
**Геленит $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	43	40,8	41	50	33
*Псевдоволастонит $\text{CaSiO}_3$	13,3	14,7	16,7	12,9	16,5
Мервинит $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$	11,1	7,5	13,7	–	24
**Ранкинит $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$	10,7	12,2	1,9	28	5,5
*Окерманит $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	6,2	5,7	6,0	4,9	4,2
Деллаит $\text{Ca}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)(\text{OH})_2$	10	12,4	13,6	–	8,9
*Бредигит $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$	5,2	6,7	7,1	–	7,8
Феррат калия $\text{KFeO}_2$	–	–	–	1,5	–
Марказит $\text{FeS}_2$	–	–	–	2,6	–

\*Гидравлически активные минералы  
 \*\*Минералы, не обладающие гидравлической активностью

деллаит. Окерманит и бредигит присутствуют в меньших количествах. Высокодисперсный деллаит, очевидно, является продуктом взаимодействия шлаков с атмосферными осадками, поэтому его содержание в рыхлых образцах несколько больше, чем в средней пробе.

Из всех образцов шлака ДМКД заметно выделяется по своему составу образец фракции >10 мм – это твердые камни почти черного цвета, составляющие около половины пробы. Эти камни значительно труднее поддаются измельчению, в отличие от светло-серых, и поэтому были проанализированы отдельно. Основными фазами в данном образце являются геленит, ранкинит и псевдоволастонит, но содержание ранкинита заметно выше, чем в остальных образцах шлаков ДМКД. Кроме того, в этом образце отсутствуют деллаит и бредигит, зато в малых количествах обнаружены две железосодержащие фазы: феррат калия и марказит.

Химический элементный состав фракций шлака, определенный с помощью электронно-зондового микроанализа, приведен в табл. 2.

Таблица 2 – Результаты электронно-зондового микроанализа фракций отвального шлака ДМКД

Элемент	Массовая доля элемента (%) во фракции доменного шлака, мм				средняя проба
	<0,63	2,5–5	>10, цвет		
			светло-серый	темно-серый	
Si	13,19	12,92	12,93	12,93	14,29
Ca	41,88	39,26	38,11	38,11	39,10
Al	1,58	1,82	1,82	1,82	2,00
Fe	0,64	0,42	0,42	0,42	0,38
S	1,80	3,53	4,34	4,34	1,95
Mg	2,08	2,09	1,27	1,27	2,52
K	0,34	0,58	0,73	0,73	0,42
Mn	0,29	0,34	0,42	0,42	0,36
Ti	0,33	0,17	0,36	0,36	0,22
O	37,86	38,99	39,60	39,60	38,75

Результаты показывают расхождение с минералогическим составом шлака (табл. 1) по некоторым элементам. Во фракциях шлака отсутствуют минералы, содержащие Mn и Ti. Кроме фракции >10 мм темно-серого цвета, образцы также не содержат элементов K, Fe и S. По этому поводу можно сделать предположения о присутствии соединений в аморфном состоянии и протекании поверхностной сорбции. Морфологические особенности поверхности частиц фракций шлака подтверждают возможность протекания сорбции. Сорбционная активность поверхности частиц возрастает при увеличении степени ее разрыхления. Микрофотографии (рис. 1) поверхности зерен фракций доменного шлака свидетельствуют, что поверхность частиц отличается высокой степенью разрыхления, она покрыта обломочным материалом и состоит из мелких кристаллов.

Результаты гамма-спектрометрического анализа образцов отвального доменного шлака ДМКД представлены в табл. 3.

Одним из факторов опасности, который необходимо предварительно изучить, является радиоактивность материала, так как шлаки концентрируют в себе естественные радионуклиды (ЕР). Радиационные характеристики шлаков важны, если предполагается их использование в качестве компонентов строительных материалов. Величина удельной радиоактивности определяется как радиоактивностью исходного сырья, так и сорбционной способностью шлаков по отношению к радионуклидам. В связи с различным минералогическим составом фракций шлаков их удельная радиоактивность может существенно отличаться, поэтому необходим радиационный контроль отдельных фракций шлака и выбор для практического использования тех фракций, которые отличаются наименьшей удельной активностью.

Гамма-спектрометрическим методом определены удельные активности естественных радионуклидов ( $C_{\alpha}$ ) и

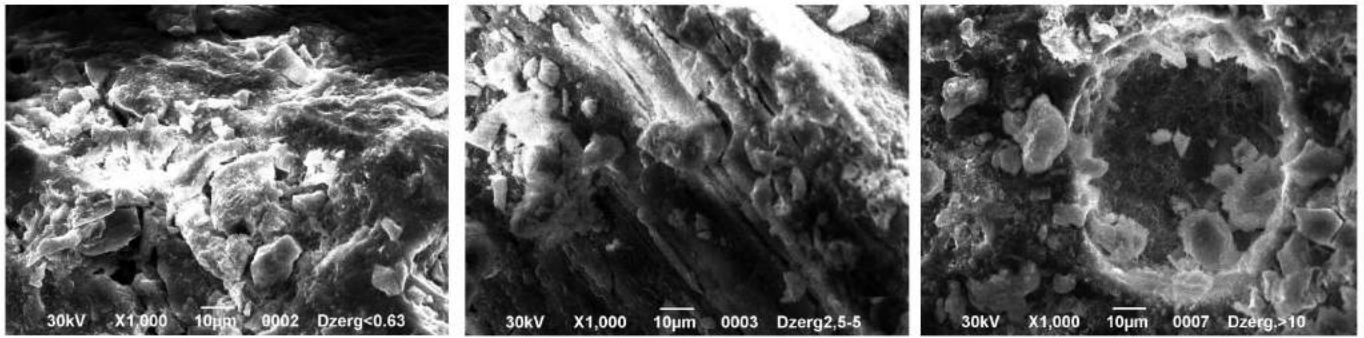


Рисунок 1 – Микрофотографии поверхности частиц отвального доменного шлака ДМКД разных фракций (сверху вниз): <math><0,63\text{ мм}</math>, <math>2,5\text{--}5,0\text{ мм}</math>, <math>>20\text{ мм}</math>,  $\times 1000$

эффективные удельные активности ( $C_{эф.}$ ) фракций шлаков.  $C_{эф.}$  рассчитывались по уравнению [7]

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

Таблица 3 – Результаты гамма-спектрометрического анализа фракций шлака ДМКД

Фракция, мм	$C_{эф.}$ , Бк/кг	$C_{ij}$ Бк/кг (массовая доля, %)		
		$^{40}\text{K}$	$^{226}\text{Ra}$	$^{232}\text{Th}$
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)

В состав исследованных фракций входят EP: представители радиоактивных семейств  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  и не относящийся к радиоактивным рядам  $^{40}\text{K}$ . Основной вклад в величину  $C_{эф.}$  во всех случаях вносит радионуклид  $^{226}\text{Ra}$ , затем –  $^{232}\text{Th}$ . Эффективная удельная активность различных фракций изменяется в пределах погрешности измерения. Величина  $C_{эф.}$  средней пробы шлака превышает среднее значение  $C_{эф.}$  шлаков цветной металлургии (65 Бк/кг), конвертерных шлаков (38 Бк/кг), фосфогипса (60 Бк/кг) и колчеданных огарков (26 Бк/кг) [8]. Однако величина  $C_{эф.}$  исследуемых образцов доменных шлаков значительно ниже соответствующей величины для шлаков, образующихся при сжигании твердого топлива (194 Бк/кг), и фосфористых шлаков (224 Бк/кг) [8]. В целом эффективная удельная активность исследуемых доменных шлаков ниже соответствующей средней величины по Украине и СНГ.

Согласно величине  $C_{эф.}$  шлак и его отдельные фракции относятся к первому классу радиационной опасности, для которого  $C_{эф.}$  не превышает величины 370 Бк/кг [7], – подобные материалы могут использоваться в строительстве без ограничения. При этом учитывается фак-

тор опасности –  $\gamma$ -излучение строительного материала и не учитывается вероятность выделения изотопов радона из пор материала. Однако именно последнее обстоятельство может быть основной причиной внутреннего легочного облучения человека при его пребывании в каменном помещении. Опасность внутреннего облучения увеличивается при возрастании вклада изотопа  $^{226}\text{Ra}$  в величину  $C_{эф.}$ .

Средняя активность  $^{40}\text{K}$  в исследуемом шлаке меньше таковой для шлаков, образующихся при сжигании твердого топлива (462 Бк/кг), фосфористых (115 Бк/кг) и конвертерных (122 Бк/кг) шлаков и шлаков цветной металлургии (111 Бк/кг) [8]. Величина  $C_{Ra-226}$  в шлаке ниже в сравнении со шлаками, образующимися при сжигании твердого топлива (72 Бк/кг), и фосфористыми шлаками (192 Бк/кг), но превышает его активность в шлаках цветной металлургии (23 Бк/кг) и конвертерных шлаках (20 Бк/кг) [8]. Незначительное уменьшение активности  $^{226}\text{Ra}$  зарегистрировано для фракций шлаков <math><0,63\text{ мм}</math>. Среднее значение  $C_{Th-232}$  в шлаке ниже, чем для шлаков, образующихся при сгорании твердого топлива (63 Бк/кг), однако превышает среднюю величину  $C_{Th-232}$  в конвертерных (6 Бк/кг) и фосфористых шлаках (17 Бк/кг) и близко к активности  $^{232}\text{Th}$  в шлаках цветной металлургии (25 Бк/кг) [8].

Величина  $C_{эф.}$  различается по фракциям шлака. Наиболее радиационно-опасной является фракция 1,25–2,5 мм. Наименьшая радиоактивность зарегистрирована для самых крупных и мелких фракций. Варьирование  $C_{эф.}$  коррелирует с изменением активностей  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{232}\text{Th}$ , но не  $^{40}\text{K}$ .

Отвальные доменные шлаки могут использоваться в производстве вяжущих материалов по двум основным направлениям:

1. В качестве сырьевого компонента производства портландцементного клинкера.
2. В производстве шлакопортландцемента путем совместного помола цементного клинкера и шлака.

В первом случае минералы шлаков при высоких температурах спекания во вращающейся печи могут частич-



но разлагаться с образованием оксидов (собственная гидравлическая активность минералов шлаков в данном случае имеет ограниченное значение). Выбор первого направления утилизации доменных шлаков в основном определяется их оксидным составом, который должен быть близок оксидному составу сырьевых компонентов, в случае производства портландцементного клинкера – глинистой составляющей сырьевой смеси. Использование доменных шлаков в качестве компонента шихты при производстве цемента регламентируется [9]. Массовые доли оксидов элементов во фракциях шлака рассчитаны исходя из химического элементного состава шлаков (табл. 2) и по данным минералогического состава (табл. 1). По данным рентгенофазового анализа рассчитано содержание оксидов в кристаллической части шлака, по данным микрорентгеновского (элементного) анализа определены массовые доли оксидов элементов во всем шлаке, включая аморфное состояние веществ.

Второй вариант использования доменных шлаков в производстве вяжущих веществ предусматривает наличие в их составе минералов, обладающих гидравлическими свойствами. Гидравлическая активность подразумевает способность взаимодействовать в тонкоизмельченном виде с водой и затвердевать, превращаясь в прочный камень. При твердении шла-

копортландцемента наличие кристаллических силикатов кальция обуславливает возможность протекания реакций их гидратации с образованием гидросиликатов кальция, а также взаимодействия кремнезема и глинозема шлакового стекла с выделяющимся гидроксидом кальция. Следует подчеркнуть, что используется изначально имеющийся гидравлический потенциал шлака, так как при отсутствии обжига остаются неизменными количество стекловидной и кристаллической фаз и их минералогический состав.

Гидравлические свойства шлака, оказывающие существенное влияние на качество шлакопортландцемента, можно оценить исходя из минерального и фазового состава с помощью системы модулей. Согласно [10] доменные шлаки можно рассматривать как компоненты вещественного состава – активные минеральные добавки, обладающие гидравлическими свойствами. Критерием оценки свойств подобных добавок является снижение доли клинкера большее, чем уменьшение активности цемента. Использование доменных шлаков как добавок для бетонов регулируется [11]. Добавка считается эффективной, если снижает расход цемента не менее чем на 5 %.

Расчетные формулы модулей и их величины, определяющие утилизацию шлаков в строительной индустрии, представлены в табл. 4.

**Таблица 4 – 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 шлакопортландцемента
Модуль основности $M_o = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$	$\geq 1,0$ [12]	
Силикатный модуль $M_c = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$	1,8–3,3 [13] 2,62–7,11 [14] для глин 1,8–3,75 [14]	1,7–3,5 [14]
Модуль активности $M_a = \frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	–	Основные шлаки как активные минеральные добавки [14] 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 [13]	
Глинисто-железистый модуль $M_{гж} = \frac{Al_2O_3 + Fe_2O_3}{SiO_2}$	–	Глинисто-железистая добавка $> 0,49$ [15]
Глиноземный модуль $M_{гн} = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$	1,5–2,5 [13] 6,99–28,67 [14] для глин 1,6–4,1 [14]	1,0–2,5 [14]

Таблица 4 – Продолжение

Коэффициент качества $KK = \frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2 + MnO}$	$\geq 1,65$ – 1 сорт $\geq 1,45$ – 2 сорт $\geq 1,20$ – 3 сорт [16]	
Коэффициенты насыщения $KN = \frac{CaO - (1,65Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3)}{2,8SiO_2}$	–	0,85–0,95 [14]
KN по Ли-Паркеру $KN = \frac{100CaO}{2,8SiO_2 + 1,18Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3}$	85–100 [13]	–
KN по Кинду-Джангу $KN = \frac{CaO - (1,65Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3 + 0,7SiO_2)}{2,8SiO_2}$	0,92–0,95 [13]	–

Оценка возможности использования доменных шлаков в качестве сырьевых компонентов производства портландцемента или компонента шлакопортландцемента осуществлялась исходя из оксидного состава и характеристик доменных шлаков по системе модулей и по наличию гидравлических свойств. Проведено сравнение оксидного состава исследованных доменных шлаков с соответствующими литературными данными по оксидному составу доменных шлаков, глин и цементного клинкера. Согласно оксидным составам рассчитывались модули фракций шлаков, коэффициент качества

(КК) и коэффициенты насыщения (КН). Полученные значения модулей, КК и КН сравнивались с их оптимальными интервалами, приведенными в табл. 4. По оксидному составу и модульной характеристике можно сделать вывод о целесообразности использования шлаков в качестве техногенного сырья в производстве вяжущих материалов.

Оксидные составы фракций шлака, рассчитанные согласно элементному составу (табл. 2) и минералогическому составу (табл. 1), и модульная классификация приведены в табл. 5.

Таблица 5 – Массовая доля оксидов элементов во фракциях отвального доменного шлака ПАО «Днепропетровский металлургический комбинат им. Ф.Э. Дзержинского» и их классификация по системе модулей

Оксид	Массовая доля оксидов (%) во фракциях шлака (мм) по результатам анализа									
	рентгенофазового					микрорентгеновского				
	<0,63	2,5–5,0	>10 цвет образца		средняя проба	<0,63	2,5–5,0	>10 цвет образца		средняя проба
		светло-серый	темно-серый				светло-серый	темно-серый		
SiO <sub>2</sub>	32,73	33,41	33,12	31,46	34,41	28,21	27,64	27,66	27,66	30,57
CaO	48,16	49,25	48,6	45,02	49,38	58,59	54,94	53,32	53,32	54,71
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,0	15,18	15,25	18,6	12,28	2,99	2,88	3,45	3,45	3,79
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	–	1,16	–	0,91	0,85	0,60	0,60	0,55
SO <sub>3</sub>	–	–	–	–	–	4,50	8,82	10,84	10,84	4,86
MgO	2,26	1,76	2,55	0,72	3,55	3,45	3,46	2,10	2,10	4,19
K <sub>2</sub> O	–	–	–	–	–	0,41	0,70	0,88	0,88	0,50
MnO	–	–	–	–	–	0,38	0,44	0,54	0,54	0,46
TiO <sub>2</sub>	–	–	–	–	–	0,56	0,29	0,60	0,60	0,37
Модуль	Значение модулей для фракций шлака									
M <sub>о</sub>	1,03	1,05	1,06	0,89	1,13	1,93	1,86	1,75	1,75	1,69
M <sub>с</sub>	2,05	2,2	2,17	1,59	2,80	7,22	7,42	6,84	6,84	7,05
M <sub>а</sub>	0,49	0,45	0,46	0,59	0,36	0,11	0,10	0,12	0,12	0,12
M <sub>гидр</sub>	0,99	1,01	1,0	0,88	1,06	1,82	1,75	1,68	1,68	1,56
M <sub>г.ж</sub>	–	–	–	0,63	–	0,14	0,13	0,15	0,15	0,14
M <sub>гп</sub>	–	–	–	16,03	–	3,28	3,38	5,72	5,72	6,93
КК	2,03	1,98	2,0	2,05	1,89	2,31	2,22	2,13	2,13	2,05
КН	0,24	0,26	0,25	0,16	0,30	0,68	0,65	0,61	0,61	0,56
КН по Ли-Паркеру	43,57	44,19	43,89	40,64	44,55	70,51	67,53	67,53	67,53	60,5
КН по Кинду-Джангу	–	0,009	0,003	–	0,05	0,43	0,40	0,36	0,36	0,31



Так как сера, калий, марганец и титан не входят в состав минералов, находящихся в кристаллическом состоянии, то можно сделать вывод об их пребывании в стеклообразном состоянии. Железо в незначительном количестве обнаружено в составе минералов крупной фракции темно-серого цвета. Сравнение массовых вкладов оксидов кремния, кальция, алюминия и магния в кристаллическом состоянии с общим содержанием во фракции показывает, что массовый вклад кремния и алюминия выше в кристаллическом состоянии, а кальция и магния – в аморфном. По величине частиц фракций не удалось проследить какую-либо закономерность в изменении массовых вкладов оксидов элементов.

Крупная фракция >10 мм по минералогическому составу делится на два вида, отличающиеся по цвету и оксидному составу. Темно-серые минералы обогащены оксидами алюминия и железа – содержание всех других оксидов меньше, чем в светло-серых минералах. Интересной особенностью является одинаковый оксидный состав, рассчитанный по элементному составу фракций.

Сравнение суммарного оксидного состава отвального шлака ДМКД с данными для доменных шлаков других предприятий показало, что массовая доля  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  несколько занижена,  $\text{CaO}$  – завышена, в т.ч. и по отношению к гранулированным доменным шлакам этого же предприятия [16]. Для кристаллической составляющей шлака содержание главных оксидов находится в оптимальном количественном интервале для различных доменных шлаков.

Оксидный состав шлака неплохо коррелирует с требованиями к сырьевым глинистым компонентам для производства портландцемента [14]: по содержанию  $\text{CaO}$  нет ограничений,  $\text{MgO} \leq 5\%$ ,  $\text{K}_2\text{O} \leq 3-4\%$ . Существенное превышение рекомендуемого массового вклада (1 %) зарегистрировано только для одного оксида –  $\text{SO}_3$ . Массовая доля  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  должна обеспечивать получение необходимых значений  $M_c$ ,  $M_{гн}$  и КН в сырьевой смеси.

Величина силикатного модуля  $M_c$  для кристаллической части шлака и для шлака в целом укладывается в интервал рекомендуемых значений  $M_c$ , в последнем случае – в широкий интервал значений. Величина глиноземного модуля  $M_{гн}$ , рассчитанная по данным элементного анализа, увеличивается с ростом крупности фракции и укладывается в широкий интервал значений  $M_{гн}$  для сырьевых компонентов. Коэффициенты насыщения КН по Ли-Паркеру и Кинду-Джангу не достигают наименьшей границы оптимальных значений. Наивысшее значение для фракции <0,63 мм – 70,5 %.

Гидравлический модуль  $M_{гидр}$  соответствует оптимальному интервалу значений для сырьевых компонентов, причем его величина возрастает при учете аморфной составляющей шлака.

Величина КК высока и классифицирует шлак как активный – КК выше для шлака в целом, чем для его кристаллической компоненты.

Доменный шлак ДМКД является основным, причем основность меньше для кристаллической части шлака при проявлении кислотности для фракции >10 мм темно-серого цвета. Наиболее основной является мелкая фракция.

По минеральному составу исследуемый шлак относится к группе геленитово-окерманитовых [12]. Содержание щелочей и  $\text{TiO}_2$  обеспечивает разжижение расплава. Отрицательное действие при обжиге шлакодержательной сырьевой смеси может оказывать оксид  $\text{SO}_3$  с массовым вкладом 4,86 %.

Таким образом, по совокупности показателей оксидного состава и модулей отвальный доменный шлак ДМКД можно рекомендовать как сырьевой компонент при частичной замене глины в производстве портландцемента.

Качественный оксидный состав фракций отвального шлака ДМКД соответствует оксидному составу цементного клинкера. В количественных соотношениях оксидов элементов есть отклонения: содержание  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SO}_3$  незначительно завышено,  $\text{CaO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – занижено. Наличие гидравлической активности шлака ДМКД подтверждается необходимым соотношением массовых вкладов главных оксидов фракций и расчетом модулей (табл. 5). Содержание кремнезема меньше суммарного содержания оксида кальция и глинозема.

Химический состав отвального доменного шлака ДМКД как гидравлического компонента быстротвердеющих шлаковых цементов марок 400–500 соответствует широким интервалам модулей:  $M_c = 0,65-1,3$  и  $M_{гн} = 1,2-7,0$  [15]. Модуль активности ( $M_a$ ) для шлаков как активных минеральных добавок на самой нижней границе (0,12), для кристаллической части шлака – существенно выше по всем фракциям и соответствует 1 сорту добавок. Величина  $M_{гидр}$  укладывается в оптимальный интервал, для кристаллической части каждой фракции шлака – меньше. Глиноземный модуль ( $M_{гн}$ ) всех фракций шлака высокий, что может быть связано с малым содержанием железа;  $M_{гн}$  возрастает с увеличением крупности фракции.

Коэффициент насыщения (КН) ниже границ оптимального интервала 0,85–0,95 [14].

Использование фракций отвального шлака в качестве глинисто-железистой добавки не рекомендуется, так как величина  $M_{гн} < 0,49$ . Требованиям, предъявляемым к глинисто-железистым добавкам, соответствует

только кристаллическая часть фракции шлака >10 мм темно-серого цвета.

Использование шлака как компонента шлакопортландцемента в конечном итоге определяется гидравлической активностью его минералов. Для исследуемого шлака характерны минералы трех систем (табл. 1):

1. Минералы системы  $\text{CaO-SiO}_2$  – ранкинит, бредигит и псевдоволластонит.

2. Тройная система  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  – геленит.

3. Система  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  – окерманит и мервинит.

Содержание гидравлически активных минералов по фракциям шлака изменяется незначительно: <0,63 мм – 24,7 %; 2,5–5,0 мм – 27,1 %; >10 мм (светло-серый цвет) – 29,8 %; >10 мм (темно-серый цвет) – 17,8 %; в среднем по шлаку – 28,5 %. Заметное различие наблюдается для минералов фракции >10 мм разных цветов: меньшая гидравлическая активность – для минералов темно-серого цвета, что подтверждается расчетом  $M_{\text{гидр}}$  и КН для кристаллической части фракции >10 мм.

Гидравлические свойства фракции <0,63 мм по ряду показателей ( $M_c$ ,  $M_{\text{гидр}}$ , КК, КН) выше, чем у других фракций. Однако эти преимущества слишком малы, чтобы проводить рассеивание на гранулометрические фракции. Таким образом, можно рекомендовать использование отвального доменного шлака ДМКД в производстве шлакопортландцемента без предварительного его рассеивания на гранулометрические фракции.

## ВЫВОДЫ

Исходя из полученных экспериментальных данных по химическому элементному, радионуклидному и минералогическому составам фракций отвального доменного шлака ДМКД, можно сделать следующие выводы:

1. Радиационные свойства фракций отвального доменного шлака соответствуют требованиям I класса радиационной опасности, предъявляемым к строительным материалам, и могут быть использованы для производства строительных материалов без ограничений.

2. По совокупности показателей оксидного состава и модулей отвальный доменный шлак ДМКД можно рекомендовать как сырьевой компонент при частичной замене глины в производстве портландцемента.

3. Доказаны высокие гидравлические свойства минералов шлака и его аморфной составляющей.

4. Близость оксидного, минералогического составов и гидравлических свойств фракций шлака доказывает отсутствие необходимости рассеивания отвального шлака на фракции при утилизации в производстве вяжущих материалов.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Галецкий, Л.С. Региональный эколого-геохимический анализ влияния тяжелых металлов промышленных отходов на состояние окружающей среды Украины / Л.С. Галецкий, Т.М. Егорова // *Экологія довкілля та безпека життєдіяльності*. – 2008. – № 5. – С. 10–14.
2. Касимов, А.М. Промышленные отходы. Проблемы и решения. Технологии и оборудование : учеб. пособие / А.М. Касимов, В.Т. Семенов, А.А. Романовский; под ред. А.М. Касимова. – Х. : ХНАГХ, 2007. – 411 с.
3. Таранов, В.Г. Геотехника, геоэкология и проблема отходов / В.Г. Таранов // *Коммунальное хозяйство городов: науч.-техн. сб. Вып. 38*. – К. : Техніка, 2002. – С. 91–96.
4. Суматохіна, І.М. Промислові відходи як чинник стану екологічної безпеки регіону: оцінка, картографування, управління / І.М. Суматохіна, Н.М. Дук, О.А. Шевченко // *Екологія довкілля та безпека життєдіяльності*. – 2008. – № 1. – С. 69–75.
5. Хоботова, Е.Б. Дослідження радіаційно-хімічних властивостей відвального доменного шлаку / Е.Б. Хоботова, М.І. Уханьова, Ю.С. Калмикова // *Екологія і промисловість*. – 2009. – № 3. – С. 49–55.
6. Радиационно-гигиеническая оценка строительных материалов, используемых в гражданском строительстве УССР. – К. : Энергоатом, 1987. – 21 с.
7. Нормы радиационной безопасности Украины (НРБУ-97) и основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений. – К., 1998. – 159 с.
8. Крисюк, Э.М. Радиационный фон помещений / Э.М. Крисюк. – М. : Энергоатомиздат, 1989. – 120 с.
9. ГОСТ 3476–74. Шлаки доменные и электротермофосфорные гранулированные для производства цементов. – Взамен ГОСТ 3476–60 ; введ. 1974–02–28. – М. : Изд-во стандартов, 1974. – 7 с.
10. ГОСТ 24640–91. Добавки для цементов. Классификация. – Взамен ГОСТ 24640–81 ; введ. 1991–07–01. – М. : Изд-во стандартов, 1991. – 7 с.
11. ГОСТ 10180–78, ГОСТ 18105.0–80–18105.2–80. Бетоны. Методы определения и правила контроля прочности. – Введ. 80–01–01. – М. : Изд-во стандартов, 1985. – 56 с.
12. Перепелицын, В.А. Основы технической минералогии и петрографии / В.А. Перепелицын. – М. : Недра, 1987. – 255 с.
13. Кужварт, М. Неметаллические полезные ископаемые / М. Кужварт. – М. : Мир, 1986. – 471 с.
14. Справочник по производству цемента / под ред. И.И. Холина – М. : Госстройиздат, 1963. – 851 с.



15. **Будников, П.П.** Гранулированные доменные шлаки и шлаковые цементы / П.П. Будников, И.Л. Значко-Яворский. – М. : Гос. изд-во литер. по строит. материалам, 1953. – 223 с.
16. **Резниченко, П.Т.** Охрана окружающей среды и использование отходов промышленности / П.Т. Резниченко, А.П. Чехов. – Д. : Промінь, 1979. – 173 с.

*Поступила в редакцию 15.04.2011*

Вивчено хімічний елементний, радіонуклідний і мінералогічний склад відвального доменного шлаку. Доведено відповідність оксидного складу вимогам, які пред'являються до будівельних матеріалів, та наявність гідралічної активності шлаку, що забезпечує можливість його використання у виробництві в'язучих матеріалів.

Chemical element, radionuclide and mineralogical composition of waste blast furnace slag were studied. It is proved conformity of oxide composition to the requirements for building materials and presence of hydraulic activity of slag that provides the possibility of its use in binding material production.