

шлаку призвело до силікатної розпаду  $\beta$ -модифікації ортосіліката 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

розміщується у відвалах або на тимчасових складах після видобутку з них скрапу і флюсів для застосування в технологічному процесі.

Шлаки металургійних підприємств є одним із найбільш вагомих чинників забруднення навколишнього середовища і негативного впливу на всі компоненти довкілля. При відкритому способі складування відвалів шлак є джерелом забруднення атмосфери через емісію забруднюючих речовин у повітря, об'єкти гідросфери і ґрунт, негативно впливаючи на стан флори, фауни і здоров'я людей.

Негативні наслідки впливу шлаків у відвалах є багатофакторними: ґрунти (зміна щільності зложення ґрунтового профілю, забруднення ґрунту та міграція полутантів за ґрунтовым профілем); водні екосистеми (забруднення водних об'єктів токсикантами; міграція небезпечних речовин у ґрунтові води); атмосферне повітря (забруднення токсикантами та їх перенесення на значні відстані); вплив на клімат; здоров'я людини (підвищення ризику онкозахворень, вплив на імунну систему); ландшафти (руйнування фацій та зміна (або утворення нових) елементів рельєфу, порушення функціонування ландшафтоутворюючих факторів, зміщення компонентної та територіальної екологічної рівноваги в ландшафті, нераціональне використання земельних ресурсів); біота (вплив на біорізноманіття, зниження біопродуктивності).

На сучасному етапі економічного розвитку України до числа найбільш важливих питань, що визначають прогрес і конкурентну здатність будівельних матеріалів, відносяться зниження матеріало- та енергоємності, розробка нових більш ефективних цементів, широке застосування промислових відходів (ПВ).

При розробці підходу до вибору економічно доцільних напрямків утилізації ПВ у виробництві будівельних матеріалів прийняті наступні положення:

- максимальне використання переваги вихідного стану ПВ (хімічної активності, дисперсності і агрегатного стану);

- з усіх можливих напрямків утилізації ПВ рекомендується до впровадження технології з мінімальною переробкою.

Складний фізико-хімічний склад і структура відходів ряду промислових виробництв дозволяють розглядати їх як реальну сировинну базу промисловості будівельних матеріалів, в тому числі виробництва в'язучих речовин. Численними дослідженнями і практичним впровадженням доведена можливість виробляти звичайний портландцемент, шлакопортландцемент (ШПЦ), рідке скло, силікатні, шлако і золотужні в'язучі речовини, використовуючи шлаки чорної і кольорової металургії, золи ТЕЦ, мікрокремнезем, білітові шлами та інші великотоннажні ПВ.

Утилізація шлаків у виробництві різних будівельних матеріалів має переваги у вигляді економії коштів, праці та природних ресурсів. Заміна природної сировини шлаками при виробництві будівельних матеріалів дозволяє отримати значний економічний ефект за рахунок зменшення дальності перевезень сировини, зниження собівартості основної продукції (металу),

ліквідації відвалів і повернення орних земель, оздоровлення повітряного басейну та інших заходів з комплексного використання природних ресурсів.

Необхідний значний внесок сучасної науки у вирішення актуальних проблем, що виникають при виготовленні будівельних матеріалів:

- зменшення використання природних матеріалів;
- підвищення ефективності використання вторинних матеріалів;
- управління структуроутворення для отримання будівельних матеріалів із заданими властивостями.

Металургійні шлаки є сировинним матеріалом для будівельної промисловості. Однак для розробки технологічних рішень з переробки металургійних шлаків і отримання на їх основі якісних будівельних матеріалів чітко визначення і розуміння процесів формування механізмів структуроутворення як самих шлаків, так і матеріалів на їх основі дозволить управляти цими процесами і отримувати будівельні матеріали з заданими властивостями. Численними дослідженнями доведена можливість активізації гідравлічних властивостей шлаків шляхом введення різних добавок – активаторів і використання інтенсивної обробки їх.

Промислові відходи при їх раціональній переробці можуть розглядатися як цінні вихідні матеріали для інших галузей промисловості при об'єднанні екологічного та ресурсного аспектів. Використання відвальних доменних шлаків у виробництві будівельних матеріалів дозволяє вирішити кілька проблем: забезпечити економію природних сировинних ресурсів, скоротити відведення земельних угідь під відвали, застосувати сучасні ресурсозберігаючі технології для виробництва в'язучих матеріалів, забезпечити екологічну безпеку. Оцінка можливості використання відвального доменного шлаку ВАТ «Запоріжсталь» в якості сировинного компонента виробництва портландцементу (ПЦ) проведена при порівнянні оксидного складу, модулів, коефіцієнтів якості КК і насичення КН фракцій шлаку з рекомендованими інтервалами.

За допомогою електронно-зондового мікроаналізу визначено елементний склад фракцій шлаку «Запоріжсталь», на підставі якого розрахований оксидний склад. Деякі елементи знаходяться тільки в з'єднаннях склоподібного стану: Fe, S, K, Na, Ti, Cu і, частково, Mg. Всі інші елементи утворюють як кристалічні, так і аморфні з'єднання. Для всіх фракцій шлаку масова частка оксидів елементів в кристалічному стані вище, ніж в аморфному за винятком MgO. Зміст  $Al_2O_3$  збільшується у фракції > 20 мм в кристалічному стані. Масова частка більшості оксидів елементів збігається з такою для шлаків доменних виробництв різних регіонів. Винятком є  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  і MgO, масові частки яких вище. Для оксиду  $SO_3$  – протилежна тенденція.

Для загального оксидного складу фракцій шлаку значення силікатного модуля  $M_c$  укладається в широкий інтервал значень. Величина глиноземного модуля  $M_{гн.}$  збільшується зі зростанням крупності фракції і укладається в

широкий інтервал значень  $M_{гд.}$  для сировинних компонентів. Гідравлічний модуль  $M_{гдр.}$  відповідає оптимальному інтервалу для великої фракції шлаку. КН не досягають найменшої межі оптимальних значень. Досить високе значення КН для фракції  $> 20$  мм, 73,9%. Доменний шлак «Запоріжсталь» є основним.

Згідно величиною КК всі фракції відносяться до I сорту шлаків, для яких  $КК > 1,65$ . КК підвищується для великих фракцій. До активних відвальним доменним шлакам відносяться шлаки, що містять більше 42% Сао, 4,5%  $SO_3$  і менше 1%  $MnO$ . За винятком оксиду  $SO_3$  (перевищення), для інших компонентів масовий внесок практично відповідає оптимальному інтервалу.

Відповідно до класифікації доменних шлаків по мінеральному складу досліджуваний шлак відноситься до групи геленітово-окерманітових шлаків. При заміні частини пекучого глинистого компонента шлаком його гідравлічні властивості практично втрачають своє значення. Глинозем при випалюванні сировинної суміші виділиться в чистому вигляді, в тому числі і з гідравлічно неактивних мінералів, наприклад, геленітом. Окерманіт розкладається на  $C_2S$  і  $MgO \cdot SiO_2$  (або  $C_2S$ , СаО і  $MgO$ ). В інтервалі масового вкляду  $MgO$  до 3%, що спостерігається в даному випадку, оксид знижує в'язкість розплаву, це призводить до прискорення освіти аліта  $C_3S$ .

Використання доменного шлаку замість глинистого компонента сировинної цементної суміші може супроводжуватися деякими особливостями мінералообразования при спіканні клінкеру. Виділяються при кристалізації шлакового скла складні дво- і трикомпонентні мінерали реагують з вапном повільніше, ніж вільні оксиди. Дана особливість значно згладжується при температурі 1200-1300 ° С, а при 1450 °С - практично зникає. Досліджуваний шлак є змішаним монокальцієво-білітовим. Швидкість мінералообразования за участю монокальцієвого компонента до 1300 °С більше, ніж білітового, який бере участь в утворенні  $C_3S$  при температурах вище 1250 ° С.

Термічна обробка шлаку, що викликає додаткову кристалізацію і зменшення частки аморфного стану, знижує реакційну здатність шлаків по відношенню до СаО, але в невеликому ступені. Підвищення тонкощі попереднього помелу шлаку сприяє прискоренню протікання реакцій мінералообразования. Так як шлаки майже не мають втрат при прожарюванні, то при їх застосуванні зменшується витрата сировинної суміші.

Таким чином, за сукупністю показників оксидного складу, модулів ( $M_{гдр.}$ ,  $M_o$ ,  $M_c$ ,  $M_{гд.}$ ), КК і коефіцієнтів насичення відвального доменного шлаку «Запоріжсталь» можна рекомендувати його використання в сировинної суміші виробництва портландцементного клінкеру при частковій заміні глинистого компонента. Більш переважно використання фракції  $> 20$  мм.