

5. Куринный А.Й., Болтина И.В., Кравчук А.П., Сенченко Т.В. Оценка территории Украины по мутагенному фону //Международная научно-практическая конференция “Экологическая безопасность: проблемы и пути решения”, Алушта, 2005, Сборник научных статей, II том., стр. 175 – 181
6. Ревазова Ю.А., Ингель Ф.И., Хрипач Л.В. и др. Опыт проведения генетического мониторинга загрязнения окружающей среды и генетического здоровья населения //http://genstress.narod.ru
7. Сердюк А.М., Тимченко О.І., Гойда Н.Г. та ін. "Генофонд і здоров'я населення: методологія оцінки ризику від мутагенів довкілля, напрямки профілактики генетично обумовленої патології" //Київ. ІГМЕ АМН України - 2003 р. - 191 с.
8. Статистичний щорічник України за 2004 рік //Київ. Видавництво "Консультант" - 2005 р. - 590 с.
9. Турос О.І. Стан здоров'я населення: народжуваність і смертність в промислових містах України з різним забрудненням атмосферного повітря/ автореф. дис. к-та. мед. наук: 030015 /УНГЦІ. – К., 1998, - 19 с.
10. Петров Р. В., Лопухин Ю. М., Пинегин Б. В. и др. МУ Определение иммунного статуса человека. М.; 1984
11. Пинигин М.А., Мольков Ю.Н., Бударина О.В., Баева И.В. Перспектива применения методов определения иммунного статуса у населения при массовых гигиенических исследованиях //Вестник Российской АМН. – 2006. - № 5. – с. 37 – 39 .
12. Antipenko Ye., Kogut N.N. The experience of mutation rate guantative evaluation in connection with environmental pollution (based on stadies of congenital anomalies in human population) //Mutat. Res. – 1993. – V.289. – P.145 – 155

УДК 628.518:539.16

Хоботова Э. Б., Уханёва М. И., Грайворонская И. В., Калмыкова Ю. С. (Украина, Харьков)

УТИЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ В КАЧЕСТВЕ ТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Одной из важных составляющих устойчивого развития современного общества является экологическая безопасность и охрана окружающей природной среды (ОПС), большую опасность по отношению к которой представляют крупнотоннажные отходы промышленных предприятий. Общая масса накопленных промышленных отходов составляет около 30 млрд. т. Отвалы, терриконы, хвостохранилища и шламонакопители размещены на площади 160-180 тыс. га, которая увеличивается со скоростью 3-6 тыс. га/год [1-5]. Низкий объём переработки отходов в Украине (10-15 %) обуславливает рост техногенного загрязнения всех компонентов ОПС. Проблема отходов имеет ряд серьезных экологических и экономических аспектов и требует принятия неотложных мер по её решению [6]. Одним из перспективных и эффективных путей ее решения является использование промышленных отходов для создания новых технических материалов. Подсчитано [7], что из общего количества ежегодно образующихся промышленных отходов к повторному использованию пригодно около 120-150 млн. т. В настоящее время используется только около 30 % этого количества. Хорошо разработаны технологии утилизации отдельных видов промышленных отходов в строительные материалы. Они охватывают около 10-15 % от всего объёма отходов [4]. Минимизация накопления отходов и возвращение их в производство с целью извлечения ценных компонентов и использования их в качестве вторичных ресурсов является основным направлением государственной политики Украины в сфере охраны ОПС, использования природных ресурсов и обеспечения экологической безопасности [8, 9]. Решению проблемы промышленных отходов способствует оптимизация их использования, стимулирование и развитие безотходных технологий.

Целью работы являлось снижение техногенной нагрузки на ОПС в регионах с высоким уровнем накопления твердых промышленных отходов за счет выявления их полезных свойств и дальнейшей утилизации в качестве технических материалов.

Объекты исследования – отвальные доменные шлаки ОАО «Запорожсталь», ПАО «Мариупольский металлургический комбинат имени Ильича», ОАО Днепровский металлургический комбинат им. Ф. Э. Дзержинского (ОАО ДМК); отвальный и гранулированный доменный шлак ОАО "АрселорМиттал Кривой Рог"; отвальные металлургические шлаки Побужского ферроникелевого комбината (ПФНК) производства сплава FeNi и Никопольского завода ферросплавов (НЗФ) производства сплава FeSi. В работе обоснована эффективность практического использования доменных шлаков (отвальных и гранулированных) в производстве вяжущих материалов, что является актуальным в условиях нехватки кондиционного сырья в Украине. Направление утилизации определяется химическим элементным и минералогическим составом шлаков. Для отвальных шлаков производства ферросплавов и гранулированного доменного шлака ОАО "АрселорМиттал Кривой Рог" (фракция >10 мм белого цвета) обоснована целесообразность вторичного использования в качестве сорбентов органических веществ при очистке промышленных сточных вод.

Экспериментальные методы исследования химического состава и технически полезных свойств шлаков. Для определения направления эффективной утилизации промышленных отходов предложена скорректированная методика определения их полезных свойств [10], которая методика оптимизирует последовательность, повышает эффективность и полноту проведения научных исследований по выявлению необходимых качеств отходов. Выбор методов исследования основан на необходимости изучения минералогического, элементного, оксидного и радионуклидного составов твердых промышленных отходов,

структуры их поверхности, сорбционной и гидравлической активности. Выбраны физико-химические методы: рентгенофазовый, гамма-спектрометрический, химический, петрографический, титриметрический и спектрофотометрический, а также электронно-зондовый микроанализ.

С помощью рентгенофазового анализа выявлены минералы шлаков, находящиеся в кристаллическом состоянии, определены структуры кристаллов минералов, подтверждено наличие аморфного состояния веществ. В составе отвальных и гранулированных доменных шлаков доказано присутствие минералов, ценных для производства вяжущих материалов: бредигита, ларнита, окерманита и псевдоволластонита. Рассчитана массовая доля стеклообразного компонента, составляющая половину массы доменного шлака ОАО «Запорожсталь» и металлургического шлака ПФНК производства сплава FeNi. Основным минеральным компонентом отвальных шлаков ПФНК и НЗФ является диоксид $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, находящийся в кристаллическом и аморфном состояниях.

Химический анализ отвальных доменных шлаков показал незначительное присутствие в их составе тяжелых металлов, масс. %: Cu – 0,5; Ti – (0,1-0,36); Mn – (0,14-0,42); Fe – (0,23-0,8), что не представляет опасности при дальнейшей утилизации. Более высокое содержание тяжелых металлов в гранулированном доменном шлаке ОАО "АрселорМиттал Кривой Рог", масс. %: Fe – 15,38; Mn – 5,8. В шлаках производства ферросплавов массовые доли тяжелых металлов следующие, %: Ti – (0,11-0,21); Mn – (0,19-9,1); Fe – (3,0-7,0); Cr – (0,23-0,65).

Морфологические особенности поверхности частиц гранулометрических фракций промышленных отходов, охарактеризованные методом растровой электронной микроскопии, позволили оценить сорбционную активность поверхности частиц и факторы на нее влияющие: степень разрыхления поверхности агломерата, количество частиц и их форму.

Гамма-спектрометрическим анализом выявлено присутствие в техногенных материалах естественных радионуклидов: ^{226}Ra , ^{232}Th и ^{40}K . Доказано соответствие исследованных отходов I классу радиационной опасности, определяющее отсутствие ограничений при использовании отходов в качестве технических материалов. Установлено варьирование радиоактивности гранулометрических фракций промышленных отходов.

Сорбционная активность металлургических шлаков ПФНК и НЗФ исследована спектрофотометрическим методом при поглощении из водных растворов органических красителей: метиленового синего (МС), метилвиолета (МВ) и конго красного (КК) с определением статической обменной емкости (СОЕ).

Использование доменных шлаков в производстве вяжущих веществ. Доменные шлаки могут использоваться в производстве вяжущих материалов по двум основным направлениям: в качестве сырьевого компонента производства портландцементного клинкера и в производстве шлакопортландцемента при совместном помоле цементного клинкера и шлака. В первом случае минералы шлаков при высоких температурах спекания во вращающейся печи могут частично разлагаться с образованием оксидов, состав которых должен быть близок оксидному составу сырьевых компонентов. В этом случае собственная гидравлическая активность минералов шлаков имеет ограниченное значение. Второй вариант использования доменных шлаков в производстве вяжущих веществ предусматривает наличие в их составе минералов, обладающих гидравлическими свойствами. Обоснованы принципы выбора направления использования отходов в производстве вяжущих материалов: отсутствие токсичных элементов, необходимое количественное соотношение оксидов элементов, соответствие шлаков рекомендациям модульной классификации и величинам коэффициентов качества и насыщения, наличие гидравлически активных минералов и аморфного состояния веществ, соответствие требованиям норм радиационной безопасности.

В соответствии с оксидным, радионуклидным составом и величинами модулей отвальный доменный шлак ОАО «Запорожсталь» можно использовать по двум направлениям: без рассеивания на фракции как компонент сырьевой смеси производства портландцементного клинкера при частичной замене глинистого компонента; фракцию шлака >20 мм – в производстве радиационно безопасного шлакопортландцемента (ШПЦ). Разработанный способ [11] производства радиационно безопасного ШПЦ с использованием отвальных доменных шлаков обеспечивает преимущества в решении задач охраны ОПС и снижении доз облучения населения за счет использования компонента ШПЦ – фракции шлака с минимальной эманацией изотопов радона. Как сырьевой компонент в производстве портландцемента вместо глины и при вторичном использовании в производстве ШПЦ можно рекомендовать гранулометрическую фракцию шлака ПАО «ММК имени Ильича» с размером частиц 2,5-5,0 мм. Отвальный доменный шлак ОАО ДМК можно рекомендовать как сырьевой компонент в производстве портландцемента и ШПЦ без предварительного его рассеивания на гранулометрические фракции. Отвальный доменный шлак и фракция >10 мм гранулированного шлака ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог» могут быть рекомендованы к практическому использованию по двум выше указанным направлениям производства вяжущих. Отвальный шлак также можно использовать как корректирующую железистую добавку к сырьевой смеси.

Сорбционные свойства металлургических шлаков на основе алюмосиликатов кальция и магния

Определены основные критерии использования шлаков в качестве сорбентов для очистки вод: отсутствие токсичных элементов, присутствие в составе алюмосиликатов кальция и магния, наличие аморфного состояния веществ, соответствие требованиям норм радиационной безопасности. Данным критериям соответствуют металлургические шлаки ПФНК и НЗФ и фракция >10 мм гранулированного доменного шлака ОАО "АрселорМиттал Кривой Рог". Исследованные шлаки нетоксичные и при длительной эксплуатации не

нарушают санитарно-гигиенических требований, предъявляемых к питьевой воде, что доказано отсутствием десорбции из шлаков токсичных соединений.

Подобраны режимы оптимальной химической активации шлаков в зависимости от природы сорбата. Для шлаков ПФНК и НЗФ оптимальна кислотная активация раствором 0,5 М H_2SO_4 , для шлака ОАО "АрселорМиттал Кривой Рог" – предварительная обработка водой. Кислотная и щелочная активация диопсидового шлака могут использоваться в различных режимах сорбции органических красителей. На примере сорбции МВ диопсидовым шлаком показано, что кислотную активацию можно использовать в статических условиях. Щелочная активация целесообразна в условиях динамической сорбции МВ с невысокой скоростью прохождения раствора через слой сорбента. Поверхности шлаков, модифицированные в процессе активации, в дальнейшем остаются стабильными при сорбции органических соединений из растворов различной кислотности. Увеличение СОЕ коррелирует с разрыхлением поверхности шлака. При активации различными химическими агентами растворяются определенные химические компоненты шлака.

Определена максимальная СОЕ шлака на основе диопсида по отношению к МС, КК, МВ в статических условиях. Доказано практическое отсутствие десорбции МС, КК, МВ. Порядок процесса сорбции МС диопсидовым шлаком меняется во времени и в зависимости от соотношения «МС : шлаковый сорбент». Высокие значения СОЕ, эффективности сорбции МС и наибольшая скорость их увеличения во времени отмечена при соотношении «МС : шлак» = 1 мг/г. Количественные показатели сорбции МС минералом диопсидом зависят от кислотности водной фазы. Уменьшение СОЕ и эффективности очистки растворов от МС с уменьшением рН определяется протонированием молекулы органического красителя.

Выводы

- Сформулированы принципы определения химической и сорбционной активности техногенных материалов: наличие слоистой структуры минералов и аморфного состояния веществ, морфологические особенности частиц и степень их разрыхления.
- Обоснованы критерии практического использования твердых промышленных отходов в производстве вяжущих материалов: отсутствие токсичных элементов, наличие гидравлически активных минералов и аморфного состояния веществ, необходимое соотношение оксидов главных элементов, соответствие модульной классификации и требованиям норм радиационной безопасности.
- Пополнена база данных по радиоактивным свойствам компонентов техногенно измененного радиационного фона и проведена их классификация по радиационной опасности. Оптимизированы принципы, определяющие направление твердых промышленных отходов в производстве вяжущих материалов с учетом радиационной безопасности получаемого продукта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галецкий Л.С. Региональный эколого-геохимический анализ влияния тяжёлых металлов промышленных отходов на состояние окружающей среды Украины / Л.С. Галецкий, Т.М. Егорова // *Екологія довкілля та безпека життєдіяльності*. – 2008. – № 5. – С. 10-14.
2. Парфенюк А.С. Альтернативное решение проблемы твёрдых отходов в Украине / А.С. Парфенюк, С.И. Антонюк, А.А. Топоров // *Экотехнологии и ресурсосбережение*. – 2002. – № 4. – С. 36-41.
3. Касимов А.М. Промышленные отходы. Проблемы и решения. Технологии и оборудование: учебное пособие / А.М. Касимов, В.Т. Семёнов, А.А. Романовский; под ред. А.М. Касимова. – Харьков: ХНАМГ, 2007. – 411 с.
4. Таранов В.Г. Геотехника, геоэкология и проблема отходов / В.Г. Таранов // *Коммунальное хозяйство городов: Науч. технич. сб. Вып. 38*. – К.: Техніка, 2002. – С. 91-96.
5. Кулачкин Б.И. Проблемы строительной экологии / Б.И. Кулачкин // *ОФ и МГ*. – 1995. – № 6. – С. 25-28.
6. 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.
7. Касимов А.М. Утилизация цинксодержащих шламов газоочисток доменного и сталеплавильного производств / А.М. Касимов, О.Е. Леонова, А.М. Коваленко и др. // *Сотрудничество для решения проблемы отходов: материалы III Международной конференции*. – Х., 2006. – С. 125-126.
8. Ольхов Г.Р. Утилізація відходів хімічного та коксохімічного виробництв – ефективний метод підтримання екологічної безпеки / Г.Р. Ольхов, Л.С. Козловська // *Сотрудничество для решения проблемы отходов: материалы II Международной конференции*. – Х.: ИНЖЭК, 2005. – С. 146-148.
9. Дрозд І.П. Основні завдання управління відходами в Україні у контексті екологічної безпеки / І.П. Дрозд, В.І. Коломієць // *Сотрудничество для решения проблемы отходов: материалы IV Междунар. конф.* (31 января – 1 февраля 2007 г., г. Харьков, Украина). – Х., 2007. – С. 10-11.
10. Свідोцтво про реєстрацію авторського права на твір практичного характеру «Методика визначення корисних властивостей промислових відходів з метою їх утилізації в якості технічних матеріалів» № 34221 від 23.07.10. Автори: Хоботова Е.Б., Уханьова М.І.
11. Пат. України на корисну модель № 41223 Спосіб виготовлення радіаційно безпечного шлакопортландцементу з використанням відвального доменного шлаку / Е.Б. Хоботова, М.І. Уханьова, Ю.С. Калмикова. – Опубл. 12.05.09. Бюл. №9.