

Министерство образования и науки, молодёжи и спорта Украины
ХАРЬКОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ АВТОМОБИЛЬНО-ДОРОЖНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Э. Б. ХОБОТОВА
М. И. УХАНЁВА
И. В. ГРАЙВОРОНСКАЯ
Ю. С. КАЛМЫКОВА

**РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТВЁРДЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ В
КАЧЕСТВЕ ТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

(монография)

Харьков
ХНАДУ
2012

УДК 628.477

ББК 30.69

X 68

Рецензенты:

Директор Научно-исследовательского института химии при
Харьковском национальном университете им. В.Н. Каразина, д. х. н.,
проф. *В.И. Ларин*;

Зав. кафедрой безопасности жизнедеятельности и инженерной экологии
Харьковского государственного технического университета
строительства и архитектуры, д. т. н., проф.
В.А. Юрченко.

Радиационно-химическое обоснование использования твёрдых
промышленных отходов в качестве технических материалов / Э.Б.
Хоботова, М.И. Уханёва, И.В. Грайворонская, Ю.С. Калмыкова. –
Харьков: ХНАДУ, 2012. – 260 с.

В работе развито научное направление по выявлению полезных
свойств твердых промышленных отходов с обеспечением их даль-
нейшей утилизации в качестве технических материалов. Обоснованы
критерии практического использования твердых промышленных от-
ходов в производстве вяжущих материалов и сорбентов для очистки
сточных вод. Представлены практические разработки, обеспечивающие
сокращение материальных и топливно-энергетических производ-
ственных затрат и характеризующиеся высоким экономическим
эффектом.

УДК 628.477

ББК 30.69

© Хоботова Э.Б., Уханёва М.И.,
Грайворонская И.В.,
Калмыкова Ю.С.

© Харьковский национальный
автомобильно-дорожный
университет

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важных составляющих устойчивого развития современного общества является экологическая безопасность и охрана окружающей природной среды (ОПС). Наибольшую опасность по отношению к ОПС и здоровью человека представляют крупнотоннажные отходы, 95 % которых образуется и накапливается в Донецкой, Днепропетровской, Запорожской, Луганской областях Украины с наибольшей плотностью размещения предприятий горнодобывающей, металлургической, химической и электроэнергетической отраслей промышленности. Объёмы образования и накопления отходов здесь значительно превышают показатели других стран Европы [1-4]. Ежегодно предприятиями Украины накапливается, по разным источникам, от 1,5 до 1,7 млрд. т твёрдых отходов. Низкий объём переработки отходов в Украине (10-15 %) обуславливает их накопление и рост техногенного загрязнения всех компонентов окружающей среды. 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 [2, 4-7]. Места удаления и хранения отходов являются источниками химического загрязнения поверхностных и подземных вод, атмосферного воздуха, статической нагрузки на геологическую среду, а также эстетического загрязнения. Проблема отходов имеет ряд серьезных экологических и экономических аспектов и требует принятия неотложных мер по её решению [3].

Одним из перспективных путей такого решения является использование промышленных отходов для создания новых эффективных технических материалов. Подсчитано [1], 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. В настоящее время довольно хорошо разработаны технологии утилизации промышленных отходов в строительные материалы. Они охватывают около 10-15 % от всего объёма отходов [6]. Остальные 70 % отходов не используются и, как следствие, являются источником загрязнения ОПС и повышенной опасности для населения промышленных регионов [8]. 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 окружающей среды, использования

природных ресурсов и обеспечения экологической безопасности [9]. Решению проблемы отходов способствует оптимизация их использования, стимулирование и развитие безотходных технологий.

Одним из эффективных и оптимальных направлений утилизации твердых промышленных отходов является их использование в строительной отрасли. Однако промышленные отходы часто имеют повышенную удельную радиоактивность, что может привести к увеличению доз облучения населения [10]. Уровень концентрации естественных радионуклидов (урана, тория и продуктов их распада) на земной поверхности резко возрос в связи с извлечением ряда полезных ископаемых при их добыче из недр и последующей переработке [11]. Традиционные и вновь созданные строительные материалы, отходы добычи различных руд или угольная зола, сам угольный топливный цикл, а также добыча и применение в сельском хозяйстве удобрений для почв являются главным источником техногенного радиационного фона [12].

Таким образом, для оптимизации направления использования определенного вида сырья или промышленных отходов необходима комплексная технико-экономическая оценка, учитывающая все факторы-критерии, которые отображают технологические, экологические и экономические характеристики. Важным критерием является степень экологической чистоты, которая учитывает токсичность и радиоактивность сырья [13, 14].

1 ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ НАКОПЛЕНИЯ И УТИЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

1.1 Влияние промышленных отходов на окружающую среду

Экологическую ситуацию в Украине можно охарактеризовать как критическую, что обусловлено переработкой сырьевых ресурсов в товарный продукт с использованием технологий, в которых выделяется большое количество отходов, которые не перерабатываются, а загрязняют ОПС [15, 16]. Накопление отходов, образующихся при добыче и переработке минерального сырья, создаёт как положительные, так и отрицательные эффекты (рис. 1.1). Последних на современном этапе развития технологий добычи и обогащения полезных ископаемых намного больше [17].

Согласно источнику [5], специфика негативного воздействия накопителей промышленных отходов на ОПС связана с тем, что накопленные опасные отходы являются техногенными источниками постоянного пролонгированного действия.

В работе [18] отмечается, что при добыче полезных ископаемых на поверхность выносятся материалы, имеющие значительно более высокие уровни радиоактивности, чем обычный природный фон. Разработка залежей полезных ископаемых изменяет параметры среды и активно влияет на жизнедеятельность человека. Естественные изменения параметров ОПС не несут опасности для жизни. Но изменения ОПС, вызываемые накоплением отходов, происходят вследствие производственной деятельности человека, имеют техногенное происхождение и могут рассматриваться как экологические катастрофы локального характера. Накопление очагов локальных кризисных состояний может привести к значительным техногенным катастрофам и образованию зон экологического бедствия [18].

Отходы являются источниками загрязнения окружающей среды, создающими вокруг себя зоны поражения, в сотни раз превышающие площади, которые сами занимают [19]. Объекты промышленных отходов становятся факторами загрязнения атмосферного воздуха, почвы и водных источников. За счёт пыления и выделения токсичных газов загрязняется атмосферный воздух. Происходит проникновение антропогенных, в том числе солей тяжёлых металлов, загрязнителей в почвенные водоносные горизонты, увеличение минерализации вод-

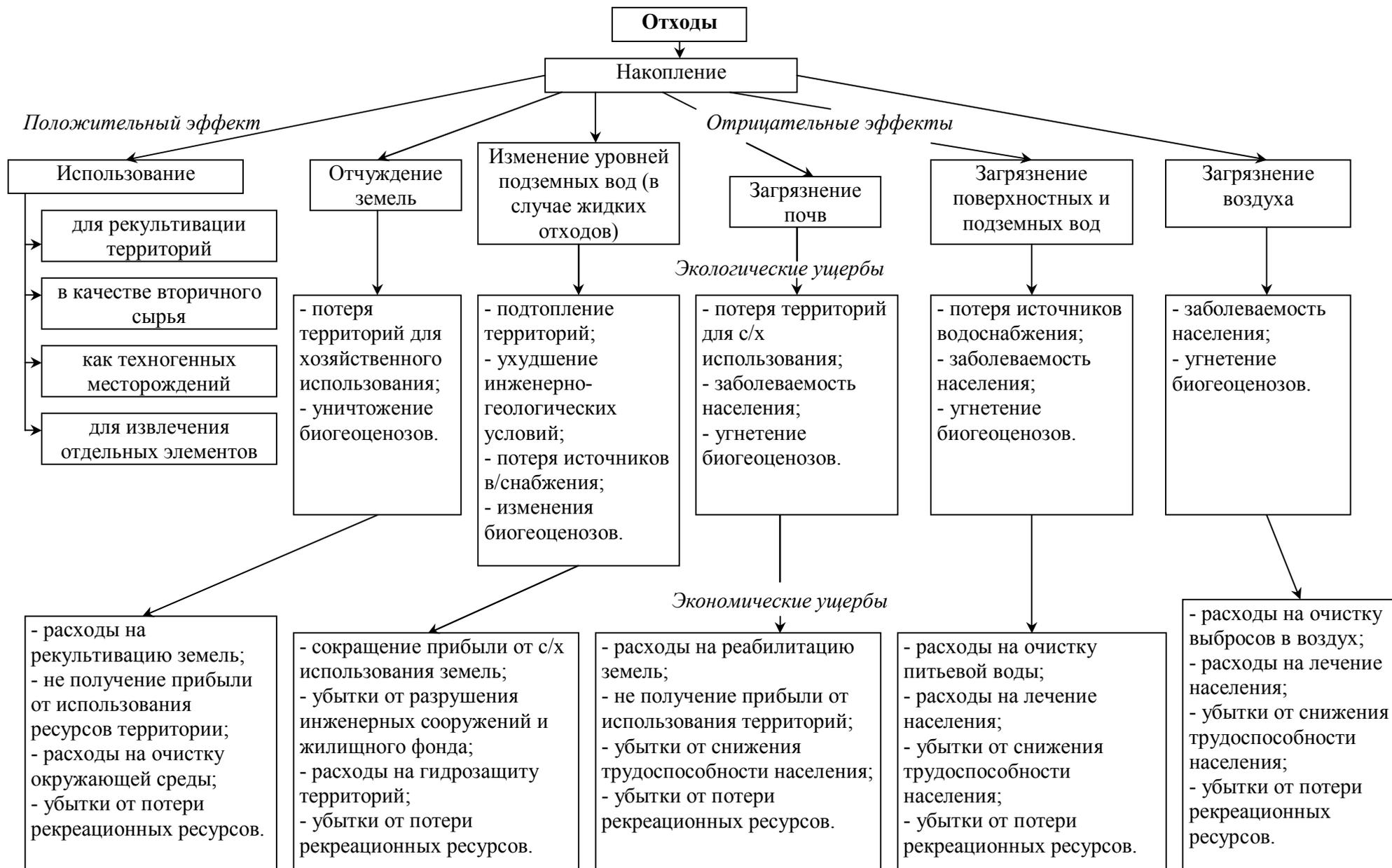


Рис. 1.1. Положительные и отрицательные эффекты от накопления и использования промышленных отходов [17]

ных объектов, которые обычно являются также и объектами водоснабжения населения. Регистрируется стойкое загрязнение почв и их засоление, смыв загрязнителей в открытые водоемы и водотоки атмосферными осадками и повышение природного радиоактивного фона [18, 20]. Авторы работы [20] объясняют изменения в характеристиках компонентов окружающей среды при накоплении шлаков тем, что данные отходы представляют собой поликомпонентные системы, состоящие из высокотемпературных соединений, неустойчивых в физико-химических условиях земной поверхности.

Отвалы твердых отходов высотой 100-130 м (терриконы) создают мощную нагрузку на почвы и почвенные потоки, вследствие чего происходят техногенные подтопления, создающие ряд санитарно-эпидемиологических проблем. Под действием атмосферных осадков химические и радиоактивные загрязнители смываются в поверхностные водоёмы и поступают в грунтовые воды, загрязняя водотоки и ухудшая качество питьевой воды в регионе [18]. Кроме того, воздействие полигона золошлаковых отходов на подземные воды может заключаться в подъеме их уровня и заболачиванию прилегающей территории, увеличении мощности водоносного горизонта и расхода подземного потока, формировании техногенных водоносных горизонтов, загрязнении подземных вод в результате их смешения с фильтрующимися на их поверхность сточными водами [21, 22]. Поступление растворенных веществ из золы ухудшает природный состав подземных вод [22].

Сооружения для отходов занимают большие площади, которые могли бы использоваться как сельскохозяйственные угодья. Имеет место незаметное пролонгированное проникновение растворимых составляющих отдельных токсичных элементов отходов в почвы за счёт ветровой эрозии, смывов с атмосферными осадками, фильтрации в подземные источники, грунтовые воды и транслокации их в растения, что в свою очередь составляет угрозу окружающей среде и здоровью населения [18]. При поступлении в загрязнённую почву дополнительного количества антропогенных веществ вместе с осадками из воздуха и с водными потоками протекают физико-химические процессы, приводящие к превращениям химических элементов с их аккумулярованием или поступлением в растения, миграцией в нижние почвенные горизонты. По мнению авторов работы [23] важным фактором аккумуляции необходимо считать присутствие в

техногенном потоке элементов разной химической природы. Рассмотрена возможность образования в почвенном растворе мало- и нерастворимых соединений – хроматов, бихроматов, ванадатов с катионными формами тяжёлых металлов. Породные отвалы оказывают токсическое воздействие на живые организмы, негативно влияют на здоровье человека. Токсическое действие тяжёлых металлов – цинка, меди, свинца, кадмия, никеля – сказывается на ЦНС, работе почек, печени, изменении формулы крови, возникновении онкологических заболеваний. Многие из них не выводятся из организма и являются причиной летального исхода [24].

Под действием атмосферных факторов происходит пыление открытых хранилищ. При ветровом переносе загрязнители в высокодисперсном состоянии поступают через органы дыхания в организм человека, что негативно влияет на здоровье [18]. Так, в среднем из одного горящего отвала за сутки выделяется 10 т окиси углерода, 1,5 т сернистого ангидрида и значительное количество примесей других газов. Только токсичной пыли с каждого м² поверхности отвалов сдувается 20-40 мг/с [24, 25].

Донбасс – наиболее экологически напряжённый регион как в Украине, так и в Европе. В результате горных и перерабатывающих работ образуются многообъёмные терриконы, отвалы, просадки, что является рельефообразующим фактором. Это приводит к частичному перераспределению гидросети, местному изменению розы ветров, климата, а также режима и химического состава подземных вод. Горение терриконов, их ветровая и водная эрозия способствуют загрязнению атмосферы, ландшафтов, поверхностных и грунтовых вод, что приводит к масштабному отторжению продуктивных земель. В результате косвенного воздействия этих инженерных сооружений изменяются режим и состояние подземных вод в результате инфильтрации атмосферных осадков сквозь толщу породы и почву. Из-за несовершенства применяемых технологий только в Западном Донбассе после отработки угольных пластов около 100 тыс. га продуктивных земель превратятся в заболоченные территории [13, 26].

Медико-санитарные исследования свидетельствуют о том, что у населения, проживающего в зоне влияния породных отвалов, уровень заболеваемости и временная нетрудоспособность населения выше, а продолжительность и комфортность жизни – ниже, чем на других

территориях. Исследования почв в зонах породных отвалов выявили наличие в них токсичных элементов трёх классов опасности. Однако, в подавляющем большинстве случаев они не превышают предельно допустимых концентраций и на исследованной территории не имеют сплошности [26].

Исходя из вышеизложенного, необходимо отметить, что в Украине в результате больших объемов накопления промышленных отходов эта эколого-гигиеническая проблема приобрела особенную остроту. Разрыв между прогрессирующим накоплением отходов и существующими способами по их утилизации, обезвреживания и рекультивации угрожает углублением экологического кризиса и обострением социально-экономической ситуации в Украине [18].

1.2 Характеристика доменных шлаков как техногенного сырья

Чёрная металлургия относится к числу базовых отраслей промышленности и, наряду с топливно-энергетическим комплексом, определяет конкурентоспособность экономики страны. Металлургическое производство на Украине сопровождается образованием огромного количества промышленных отходов. Около 80 % из них составляют шлаки, около 20 % приходится на пыли и шламы газоочисток [5]. Выход доменного шлака, его состав и свойства зависят от химического и минералогического состава пустой породы железных руд, золы кокса, содержания серы в шихте, характера процесса восстановления и теплового состояния печи, а также от марки выплавляемого чугуна [27, 28].

Основу доменных шлаков составляют оксиды CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO и FeO . Для большинства шлаков массовая доля первых четырёх оксидов составляет около 90 %. По содержанию оксидов железа, в частности FeO , шлаки разделяют на окислительные (значительное количество FeO) и восстановительные. Кроме FeO , шлаки содержат и высшие оксиды железа Fe_3O_4 и Fe_2O_3 [29, 30]. Металлургические шлаки являются сложными системами, в которых присутствуют также оксиды Mn , Ba , Cr , P и сера. В отдельных случаях шлаки содержат оксиды Ti , V , V и ряд других соединений.

Оксиды, входящие в шлак, разделяют на три группы [27]: кислотные (SiO_2 , P_2O_5 , SO_2 , SO_3), образующие с основными оксидами

соответственно силикаты, фосфаты и сульфаты; основные (CaO, MgO, FeO), образующие с кислотными оксидами соответствующие соли; амфотерные (Al₂O₃), которые в зависимости от содержания других компонентов ведут себя и как кислотные, и как основные.

Различные оксиды, входящие в состав шлака, по-разному влияют на его свойства [31]:

- CaO в количестве от 30 до 50 % повышает гидравлическую активность шлаков и снижает вязкость расплава;
- Al₂O₃ в количестве 6-15 % также способствует повышению активности шлаков, особенно в присутствии CaO;
- MgO в количестве до 10 % повышает гидравлические свойства шлаков;
- SiO₂ (28-40 %) – компонент шлака, необходимый для образования силикатных и алюмосиликатных соединений;
- MnO снижает вязкость расплава и повышает его кристаллизационную способность. В небольших количествах (до 2-3 %) он почти не влияет на гидравлическую активность шлака;
- железо в виде Fe₂O₃ в количестве до 3 % на гидравлические свойства шлаков не влияет, но снижает температуру появления расплава и его вязкость.

Основной характеристикой химического состава шлаков является процентное соотношение в них основных и кислотных оксидов – модуль основности M_o [29, 32] и силикатный модуль M_c [29]:

$$M_o = (CaO + MgO) / (SiO_2 + Al_2O_3), \quad (1.1)$$

$$M_c = SiO_2 / Al_2O_3. \quad (1.2)$$

При M_o > 1 шлаки относятся к основным, при M_o < 1 – к кислым. Чем больше основной и чем меньше силикатный модуль, тем выше химическая активность и сильнее выражены гидравлические свойства доменных шлаков (табл. 1.1) [29].

Таблица 1.1

Классификация доменных шлаков по активности в зависимости от модулей [29]

| Характер шлаков | Модуль | |
|-----------------------------------|----------|------------|
| | основной | силикатный |
| Активные | 1,5-1,0 | 1,3-2,4 |
| Менее активные или скрытоактивные | 1,3-0,9 | 2,7-4,1 |

В зависимости от скорости охлаждения шлаковые расплавы могут формировать как стекловидную, так и кристаллическую структуру, имеющие одинаковый химический состав [33]. Гидравлическая активность шлаков повышается по мере возрастания в их составе стекловидной фазы. В отвальных шлаках количество стекла незначительное, а в гранулированных доменных оно составляет 98 % [32]. Активные SiO_2 и Al_2O_3 , содержащиеся в шлаковом стекле, определяют реакционную способность и гидравлическую активность шлаков [31].

Вязущие свойства доменных шлаков связаны с химическим и минералогическим составами, определяющими их структурные особенности. В шлаках с $M_0 = 1$ содержится приблизительно 50-70 % кристаллитов, а высокоосновные шлаки с $M_0 = 1,3$ вообще невозможно получить в стекловидном состоянии [34].

Оценка гидравлических свойств доменного гранулированного шлака в соответствии с ГОСТ 3476-74 производится при помощи коэффициента качества K , который определяется по следующим формулам [35]:

– при содержании MgO до 10 %

$$K = \frac{\% \text{CaO} + \% \text{Al}_2\text{O}_3 + \% \text{MgO}}{\% \text{SiO}_2 + \% \text{TiO}_2}; \quad (1.3)$$

– при содержании MgO более 10 %

$$K = \frac{\% \text{CaO} + \% \text{Al}_2\text{O}_3 + 10}{\% \text{SiO}_2 + \% \text{TiO}_2 + \% (\text{MgO} - 10)}. \quad (1.4)$$

В зависимости от коэффициента качества и химического состава гранулированные шлаки разделяются на три сорта [35].

Затвердевший при естественном медленном охлаждении на воздухе шлак представляет собой конгломерат кристаллов отдельных твёрдых фаз, сцементированных небольшим количеством остаточного стеклообразного вещества переменного состава [29].

Минералогический состав доменных шлаков сильно изменяется в зависимости от их основности. В основных доменных шлаках преобладающими кристаллическими фазами является мелилит, представляющий твёрдый раствор окерманита $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ и геленита $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, а также двухкальциевый силикат

$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. В кислых шлаках, кроме мелилита, содержатся волластонит $\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и анортит $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$. Однако и в основных доменных шлаках возможно присутствие минералогических образований типа $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ или $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ и, наоборот, в кислых шлаках обнаруживают минералы с большим содержанием CaO , например $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$. Алюминаты встречаются редко, только в сильно основных шлаках при низком силикатном модуле, и обнаруживаются главным образом в виде алюминатов кальция. Шпинель $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ встречается только в шлаках с повышенным содержанием MgO и глинозёма. Доменные шлаки, особенно основные, содержат также серу в виде сульфидов, главным образом CaS , MnS , FeS , реже MgS [27, 29, 35].

Существенные изменения в минералогическом составе отмечают в шлаках, получаемых при выплавке чугуна из руд различных месторождений. С учётом особенностей шлака авторами [27] систематизированы основные минеральные фазы (табл. А.1 Приложения).

Существовало мнение, что стекло активно потому, что запас внутренней энергии в нем больше, чем в закристаллизованном веществе того же состава. Между тем установлено [27], что шлаки, содержащие низкоосновные алюминаты кальция, более активны в закристаллизованном виде, чем полностью остеклованные. С другой стороны, такие шлаковые материалы, как волластонит и окерманит, в кристаллическом виде не обладают гидравлической активностью, но в стеклообразном состоянии способны затвердевать даже без применения активизирующих добавок. Из этого видно, что гидравлическая активность шлаков зависит от физико-химических особенностей как стекловидной, так и кристаллической фаз.

В работе [27] показано, что вяжущие свойства минеральных фаз уменьшаются в следующей последовательности: трёхкальциевый силикат \rightarrow алюмоферрит кальция $\rightarrow \beta\text{-C}_2\text{S} \rightarrow$ основное шлаковое стекло \rightarrow кислое шлаковое стекло \rightarrow мелилиты $\rightarrow \gamma\text{-C}_2\text{S} \rightarrow$ мервинит \rightarrow монтичеллит \rightarrow анортит \rightarrow ранкинит \rightarrow псевдоволластонит.

Некоторые шлаки при охлаждении самопроизвольно распадаются. Для процессов переработки шлаков важным является выявление условий их распада, а также методов стабилизации структуры. В доменных шлаках возможны силикатный, известковый и сульфидный распады. Опасен также железистый распад, вызываемый увеличением

объема (почти на 38 %) при воздействии воды на сульфид железа и образованием гидроксида железа [27]. Распад шлаков начинается в процессе их охлаждения и завершается в отвалах в течение 2-3 месяцев. Шлаки, пролежавшие в отвалах длительное время и не имеющие признаков распада, считаются устойчивыми. Устойчивую структуру имеют шлаки, в которых содержание оксида кальция (%) равно или меньше величины, вычисленной по формуле $\text{CaO} = 0,92\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,2\text{MgO}$ [27].

Доменные шлаки – ценное сырьё для производства строительных материалов, поэтому их используют как добавки к цементам. Кроме того, их успешно применяют в различных странах для производства щебня, пемзы, шлаковаты и сельскохозяйственных удобрений [28].

В настоящее время основным потребителем доменных шлаков является цементная промышленность [36-40]. Шлакосодержащие вяжущие вещества можно подразделить на следующие основные группы: портландцемент и шлакопортландцемент, сульфатно-шлаковые, известково-шлаковые, шлакощелочные вяжущие. Из них наиболее важное значение для строительства имеют портландцемент и шлакопортландцемент, объем производства которых превалирует в общем выпуске цемента.

Доменный шлак в производстве цементов на основе клинкера применяют как компонент сырьевой смеси вместо глинистого и части карбонатного компонентов и как активную минеральную добавку. Экономическая эффективность применения гранулированного шлака в качестве активной минеральной добавки в цемент в несколько раз выше, чем в качестве сырьевого компонента. Как сырьевой компонент целесообразнее применять отвальные шлаки, ресурсы которых весьма велики [36]. Эффективность применения доменных шлаков как сырьевых компонентов объясняется следующим: в результате практически полного отсутствия потерь при прокаливании (п.п.п.) и повышенного содержания CaO (особенно в основных шлаках) содержание известняка в шихте уменьшается. Следовательно, снижается удельный расход топлива на обжиг, и увеличивается производительность печи [35]. Замена глины доменным шлаком позволяет снизить на 20 % содержание известкового компонента, уменьшить на 10-15 % удельный расход сырья и топлива при сухом

способе производства клинкера, повысить производительность печей на 15 % [36].

Оптимальные свойства шлакопортландцемент приобретает при выборе рационального состава, структуры и соотношения шлакового и клинкерного компонентов цемента, а также их дисперсности [41, 42]. Установлено, что на строительно-технические свойства шлакопортландцемента и бетонов на его основе основные шлаки влияют благоприятнее, чем кислые. Применение смешанных цементов при изготовлении бетонов в ряде случаев оказывается значительно более эффективным, чем использование бездобавочных цементов [43]. Ежегодно на металлургических предприятиях Украины в строительные материалы перерабатывается более 5 млн. т шлаковых расплавов, в том числе [40]: гранулированный шлак – 2500 тыс. т; шлаковая пемза – 300 тыс. т; щебень, песок и песчано-щебёночная смесь – 2200 тыс. т; шлаколитые изделия – 20 тыс. т.

Около 70 % гранулированных шлаков используется предприятиями цементной промышленности при производстве цемента (Криворожский цементно-горный комбинат, Днепродзержинский цементный завод, Днепропетровский цементный завод и др.). Кроме того, гранулированный шлак используется для изготовления лёгких бетонов [40]. На основе доменных гранулированных шлаков производится два вида вяжущих материалов [38]: шлакопортландцемент и шлакощелочные, причём шлакощелочные вяжущие более перспективные, поскольку в них содержится около 90 % шлака.

Доменные отвальные шлаки характеризуются кристаллической неактивной структурой, и по этой причине в производстве цементов не используются [44], а перерабатываются на шлаковый щебень [30]. В работе [45] отмечается, что наличие шлакового стекла в щебне и зёрен пористой структуры, по сравнению с гранитным щебнем, приводит к повышению плотности контактной зоны и прочности сцепления цементного камня со шлаковым щебнем.

Использование в качестве минерального сырья многотоннажных промышленных отходов и переработка шлаков в строительные материалы позволяет решить ряд важных народнохозяйственных вопросов [40, 46]: сохранить пахотные земли, используемые под шлаковые отвалы; компенсировать дефицит кондиционного сырья для производства цемента; снизить себестоимость производства металлов, вяжущих материалов, изготовления бетонных и железобетонных

изделий; уменьшить стоимость производства общестроительных работ и дорожного строительства; улучшить экологическую обстановку.

1.3 Химико-минералогический состав и области применения топливных зол и шлаков

Тепловые электростанции (ТЭС), расположенные по всей территории Украины, являются многотоннажным источником золошлаковых отходов (ЗШО). Отвалы ЗШО занимают значительные площади, негативно влияют на окружающую среду [16, 47]. Объём накопления отходов промышленной энергетики увеличивается с каждым годом, а уровень их использования как вторичного сырья является недостаточным. Статистические данные [48, 49] о работе ТЭС свидетельствуют, что на 1 кВт установленной мощности ежегодно образуется в среднем 500 кг ЗШО. Анализируя показатели накопления отходов промышленной энергетики Украины [48], следует иметь в виду их высокую территориальную концентрацию в промышленных регионах: Донбассе, Кривбассе, Львовско-Волинском и частично в других [15, 50]. В настоящее время в отвалах ТЭС Украины накоплено 358,8 млн. т ЗШО на площади 3170 га. Среднегодовой выход шлаков достиг 14 млн. т и в связи с ухудшением качества топлива имеет тенденцию к росту [51]. Накопление золошлаков способствует ухудшению экологического состояния территорий, загрязнению грунтов, поверхностных вод и атмосферного воздуха тяжёлыми металлами, мелкой пылью, что приводит к ухудшению здоровья населения. Поэтому разработка технологий утилизации ЗШО является актуальной [50, 52].

Накоплен значительный опыт утилизации ЗШО ТЭС, подтверждающий высокую эффективность их использования в экономическом и экологическом отношении. Однако в настоящее время доля используемых отходов весьма мала – всего 13-14 % общего выхода, из них около 70 % находят применение в строительстве и 30 % – в сельском хозяйстве [49]. Для сравнения, утилизация ЗШО в России не превышает 12-14 %, в США используется 20 % отходов. Западные страны, где очень развит промышленный симбиоз, используют около 70 % образующихся ЗШО: в Великобритании – 60 %, в ФРГ – 72 %, в Финляндии – 84 % [53, 54].

Для утилизации из золошлакоотвалов ценных компонентов необходимо знание химического и фазово-минералогического состава ЗШО, который определяется составом минеральной части исходного топлива и способом его сжигания. При этом ЗШО являются своего рода концентраторами элементов, содержащихся в топливе [48, 51]. Химический состав ЗШО представлен оксидами SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO с незначительными примесями MgO , и щелочей Na_2O и K_2O , серы, частичками карбидов металлов, частичками кокса, несгоревшими частичками угля [50, 52, 55]. Золошлаковый материал залежей крупных украинских теплоэлектростанций: Змиевской, Угледорской, Трипольской и Ново-Мироновской ГРЭС, которые работают в основном на углях Западного Донбасса, характеризуется высоким содержанием кремнезёма, умеренным железа и глинозёма, низким Ca, Na, K. Как правило, образцы содержат, % [56]: SiO_2 – 50-58; Al_2O_3 – 18-25; Fe_2O_3 – 11-17; K_2O – 2,3-4,1; Na_2O – 0,5-1,35; TiO_2 – 0,9-1,1; CaO – 1,5-3,7; MgO – 1,7-3,1; P_2O_5 – 0,09-1,70; S – 0,6-0,5; Cl – 0,01-0,11. Приведенные данные согласуются со сведениями о химическом составе золы, получаемой при сжигании углей Донбасса, представленными в рекомендациях [57]. Золошлаковый материал обследованных в работе [56] залежей содержит широкий спектр так называемых малых элементов – цветных, редких и рассеянных металлов.

В составе ЗШО можно выделить три группы веществ: кристаллическое, стекловидное, органическое. Кристаллическое вещество представлено первичными минералами вещества топлива [58] (магнетит, гематит, кварц) и новообразованиями, полученными в топочном процессе (силикаты, алюминаты). Разнообразие стекловидных фаз в ЗШО сводится к четырём видам, отличающимся цветом и показателем преломления: *A* – бесцветная, *B* – жёлтая, *C* – бурая, *D* – чёрная. Зола одной ТЭС содержит несколько стекловидных составляющих с преобладанием одной из них [58, 59]. В этих продуктах содержится обычно то или иное количество частичек несгоревшего топлива от единичных продуктов до 30-40 % [58].

Химический состав топливных шлаков, зависящий от состава минеральной части твёрдого топлива, изменяется в широких пределах. Содержание важнейших оксидов в топливных шлаках следующее: SiO_2 – 35-65 %; Al_2O_3 – 10-25 %; CaO – 1-50 %; FeO (Fe_2O_3) ≤ 20 %.

Отсутствие условий равновесной кристаллизации и резкое охлаждение шлаковых расплавов приводит к тому, что топливные шлаки имеют в основном стекловидную структуру. В стеклофазе могут преобладать полимерно-кристаллитные области либо муллитового ($\text{CaO} < 10\%$), либо мелилитового, а также волластонитового ($\text{CaO} - 10-40\%$), а иногда геленитового ($\text{CaO} - 40-50\%$) составов [35].

Активность топливных зол и шлаков лучше всего характеризуются их химико-минералогическим составом. Однако для удобства пользуются иногда модульными характеристиками, несмотря на условность этого приёма. В соответствии с химико-минералогическим составом топливные шлаки можно разделить на 3 группы (табл. 1.2): сверхкислые с $M_0 < 0,1$, кислые с $M_0 = 0,6-0,9$ и основные с $M_0 = 1,0-1,1$ [60, 61].

В соответствии с санитарными нормами и правилами золошлаковые отходы относятся к 4 классу опасности как малоопасные, если они не характеризуются повышенной радиоактивностью и неканцерогенные [21].

Таблица 1.2

Пределы изменения химического и фазового составов топливных шлаков [35]

| Показатель | Группа шлаков | | |
|---|---------------|-----------|-----------|
| | сверхкислые | кислые | основные |
| Содержание, %: | | | |
| SiO ₂ | 47,4-60,4 | 33,3-45,8 | 25,1-37,3 |
| Al ₂ O ₃ | 21,9-23,9 | 8,9-28,0 | 10,2-21,2 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,1-0,6 | 0,1-8,1 | 0,1-1,3 |
| FeO | 5,7-21,6 | 1,1-8,9 | 0,5-3,0 |
| CaO | 1,9-4,4 | 33,1-46,5 | 46,6-51,6 |
| MgO | 0,8-2,8 | 0,2-4,5 | 0,2-1,1 |
| Модуль основности $M_0 = (\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3)$ | 0,05-0,09 | 0,60-0,90 | 1,00-1,10 |
| Модуль активности $M_a = \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ | 0,37-0,50 | 0,26-0,80 | 0,30-0,80 |
| Содержание, %: | | | |
| стекловидной фазы | 95-98 | 85-98 | 15-85 |
| кристаллической фазы | 1-4 | 1-14 | 15-82 |

Однако в ЗШО нередко содержатся редкоземельные элементы: Sr, Cr, Ga и другие [54, 58], а также Be, Co, Bi, Ag и As [62]. Иссле-

дования [51] химического состава золошлака Змиевской ТЭС показали наличие ^{40}K , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{137}Cs , однако уровень радиоактивности золы был в 4-5 раз ниже предельно допустимого для почвы. Золошлаковые отходы, полученные от сжигания забайкальских бурых углей относятся к V классу опасности [63].

Золошлаковый материал характеризуется большой неоднородностью вещественного состава, что указывает на необходимость предварительного выделения однородных фаз в отдельные фракции для обеспечения более полной диагностики состава. Исследованиями [58] установлено, что все классы крупности ЗШО представлены одним фазово-минералогическим составом, но относительное содержание их в разных классах существенно отличается. В то же время не обнаружено перераспределения ни одного из редких элементов (за исключением хрома) при разделении золошлаков по гравитационным свойствам механическим способом.

Химический и минералогический состав золошлаков таков, что их правильнее считать обогащённым сырьём для различных отраслей промышленности. ЗШО можно использовать как добавки и наполнители в производстве широкого спектра строительных материалов: цемента, бетонов, растворов, кирпича, керамики и т. д. Они хорошо зарекомендовали себя при укладке в земляное полотно автомобильных дорог и в других производствах [51, 54, 64]. При изготовлении силикатных изделий, глиняного кирпича, а также в качестве добавки к вяжущим веществам можно применять золу с содержанием кремнезёма не менее 40 % [65]. В цементной промышленности зола-унос ТЭС может применяться в качестве компонента сырьевой смеси при обжиге клинкера, активной гидравлической добавки при помоле цемента и компонента сырьевой смеси – при производстве известьсодержащих гидравлических вяжущих. С учётом области использования в портландцементы можно вводить 20-40 % золы в качестве активной минеральной добавки, а в кладочные цементы – до 50 % [65, 66, 67].

Зола также применяется в качестве добавки с целью замены части цемента в бетоне подводных и внутренних зон массивных гидротехнических сооружений, части цемента и части заполнителя в бетонах тяжёлом и лёгком. Золошлаковая смесь и шлак в бетонах применяются взамен тяжёлых заполнителей природного происхождения (песка, гравия и щебня), лёгких (пористых) заполнителей ис-

кусственного изготовления (керамзит, аглопорит и др.), природного происхождения (пемза, туф и др.) или в сочетании с ними [57].

Крупнотоннажным потребителем топливных зол и шлаков является дорожное строительство, где золы и золошлаковые смеси используют для устройства подстилающих и нижних слоев оснований, частичной замены вяжущих при стабилизации грунтов цементом и известью, как минеральный порошок в асфальтовых бетонах и растворах, как добавки в дорожных цементных бетонах [54].

На основе золошлаков можно производить бесклинкерные и малоклинкерные вяжущие, шлаковый песок, щебень, сухие строительные смеси и т.д. с использованием технологий перемешивания, дробления, помола и расфасовки [51]. Опыт нашей страны показывает, что одним из путей использования золошлаковых отходов является их включение в состав тяжёлого бетона вместо мелкого заполнителя [52]. Наилучшая прочность бетона получается при концентрации золы в бетоне от 15 до 20 % [68].

Кроме использования золы в цемент и бетоны, может быть развито направление использования золы в качестве компонента сырьевой смеси для обжига цементного клинкера при одновременном извлечении имеющегося в золе оксида алюминия [68]. Золы, полученные при сжигании углей и горючих сланцев, применяются в качестве наполнителей кровельных и гидроизоляционных мастик. Определенную ценность они имеют в сельском хозяйстве при производстве удобрений [54].

Авторами [69] разработана технология утилизации техногенного сырья с получением новых гранулированных углеродно-минеральных материалов, которые могут быть использованы в процессах водо- и газоочистки. Испытания углеродно-минеральных материалов при водоочистке разных типов сточных вод подтвердило их эффективность (повышение степени водоочистки на 10-15 %) [50].

Из золошлаков можно выделить до 20 % углистых частиц и использовать как энергетическое топливо для электростанций, тем самым сэкономять энергоресурсы [58].

1.4 Отходы угледобычи как техногенные материалы

По степени отрицательного воздействия на биосферу угольная промышленность лидирует среди других отраслей [26, 70]. Учитывая

специфику Донбасского региона, на территории которого сосредоточено 90 % всех действующих в Украине шахт [71], первоочередной задачей является утилизация отходов угледобывающей отрасли, так как залежи горелой породы в виде терриконов или отвалов в Донбассе по приближённым оценкам превышают 1 млрд. т [72]. В настоящее время в Донбассе имеется около 1300 терриконов угольных шахт, из них для 355 характерны процессы самовозгорания угля [5, 73]. В том числе, на территории Луганской области насчитывается более 566 породных отвалов общей площадью 4,8 тыс. га [24]. В составе отвалов наиболее распространены следующие химические соединения: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 , K_2O , Na_2O , также С. Процентное содержание соединений приведено в табл. 1.3. Прочие вещества и соединения составляют 18,27-19,46 % от общей массы горной породы [24].

Таблица 1.3

Химический состав горной породы

| Негорелые породы [24] | | Горелые породы [74] | |
|-------------------------|------------------|--|------------------|
| Химическое соединение | Массовая доля, % | Химическое соединение | Массовая доля, % |
| SiO_2 | 38,14-45,30 | SiO_2 | 48,4-58,7 |
| Al_2O_3 | 14,74-19,94 | Al_2O_3 | 17,1-29,9 |
| Fe_2O_3 | 8,13-8,58 | Fe_2O_3 | 4,0-7,9 |
| TiO_2 | 0,66-0,95 | CaO | 0,6-5,2 |
| CaO | 0,85-1,33 | MgO | 0,93-2,70 |
| MgO | 1,21-1,33 | TiO_2 | 0,85-1,49 |
| P_2O_5 | 0,10-0,11 | P_2O_5 | 0,14-0,35 |
| K_2O | 2,10-2,32 | $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ | 2,7-4,9 |
| Na_2O | 0,54-0,64 | SO_3 | 0,44-3,85 |
| SO_3 | 3,60-8,31 | п.п.п. | 3,3-12,0 |
| SO_2 | 1,88-3,51 | | |
| Сульфиды | 2,43-3,02 | | |

Горелые шахтные породы представлены осадочными породами, претерпевшими изменения при термическом воздействии, химическом и физическом выветривании. Их химический состав приведен в табл. 1.3. Нестабильность состава и свойств – один из главных факторов, сдерживающих их широкомасштабное использование. Однако при соблюдении рекомендуемых приёмов подготовки и

переработки пород из них может быть получена качественная продукция [19, 74]. Все породные отвалы состоят в основном из глинистых разновидностей песчаников (глинистые сланцы, аргиллиты), алевролита, известняка и небольшого количества угля [26, 75].

Негорелые породы встречаются во многих отвалах, преимущественно в их нижней части [26]. В зонах негорелых пород содержатся мелкие обломки (чаще до 1 см) окисленного рыхлого угля. Пустоты между ними заполнены тонкоизмельчённым материалом. Накопление породы с примесью угля в огромных терриконах способствует окислению и самовозгоранию с выделением газов. В работе [76] приведены результаты статистической обработки проб, отобранных из 59 недействующих породных отвалов в Донецком и центральном угледобывающих районах (табл. 1.4). Содержание

Таблица 1.4

Минералого-петрографические характеристики отвальной породы [76]

| Минералы | Среднее значение массовой доли, % | Доверительный интервал, % ($P = 0,95$) |
|---------------|-----------------------------------|---|
| Каолиниты | 27,6 | 34,7-20,5 |
| Хлориды | 17,1 | 21,9-12,3 |
| Гидрослюды | 25,2 | 31,1-19,3 |
| Полевые шпаты | 4,0 | 6,2-1,8 |
| Кварц (общ.) | 15,8 | 23,4-8,2 |
| Сульфаты | 2,1 | 5,4-0,0 |
| Сульфиды | 0,75 | 1,7-0,0 |

токсичных элементов и удельная радиоактивность во всех случаях ниже предельно допустимых концентраций.токсичных элементов и удельная радиоактивность во всех случаях ниже предельно допустимых концентраций.

Порода перегоревших отвалов высокоминерализованная (зольность 94,5 %) и сухая (влажность 2,0 %). Содержание общей серы в ней колеблется в широких пределах (от 0,04 до 15,41 %). Оксиды кремния, железа и алюминия составляют в среднем 61,6; 9,0 и 21,4 % общей массы отобранных проб [77]. Тугоплавкие породы в очаге горения и низкоплавкие в прилегающей к нему зоне подвергаются обжигу (термальному метаморфизму). В процессе обжига происходит дегидратация, перекристаллизация, выделение летучих компонентов. Аргиллиты, состоящие из каолинита, иллита, хлорита,

карбонатов, кварца и углеродистого вещества вблизи очага преобразуются в кирпично-красную породу, состоящую из андалузита, шпинели, гематита, магнетита и кварца. При более низкой температуре они становятся вишнево-красными и представлены кордиеритом, муллитом, гематитом и магнетитом. Сульфиды железа химически окисляются и превращаются в магнетит, гематит с выделением сернистого газа. Уголь и углистые породы в этой зоне превращаются в «черные блоки», состоящие из шунгита, графита и сульфидов. Термальный метаморфизм известняков заканчивается образованием портландита, вторичного кальцита. При метаморфизме доломита образуются периклаз, портландит, брусит, вторичный кальцит [78]. Характерной особенностью породы, из которой состоят все старые терриконы, является отсутствие в ней органического вещества и азота [75]. Ещё одной важной особенностью горелых пород является отсутствие или крайне незначительное содержание стекловидной фазы, обычно имеющейся в шлаках и золах от сжигания углей [79].

С угольными пластами и вмещающими породами парагенетически связаны химические элементы, в том числе редкоземельные. Авторами работ [76, 80] указывается, что из 70 обнаруженных элементов 16 представлены в породе и угле устойчиво (табл. А.2 Приложения). В некоторых случаях их концентрация выше, чем в традиционно используемом минералогическом сырье.

Опасность отвальных пород зависит от содержания в них токсичных компонентов. Валовое содержание токсичных микроэлементов в горных породах шахт, определённое в работе [24], не превышает ПДК для почв и практически находится на уровне геохимического фона для почв и фонового содержания в породах карбона Донбасса. В работе [81] отмечается, что породы отвалов содержат цветные, редкие и благородные металлы. Авторами выявлены высокие концентрации для Ge, Hg, Cr, Cu, Cs, Pb, Se – 1,47-30 (в аргиллитах), Hg, Cr, Th, Pb, Se, Zn – 1,27-6,5 (в алевролитах), Sb, Sn, Ba, Pb, Cu, Se – 10-150 (в песчаниках).

Если обратиться к мировому опыту, то можно рассмотреть несколько вариантов использования терриконов донбасских шахт для получения экономической выгоды [24]. Наибольшее использование нашли горелые породы, содержащие минимальное (< 5 %) количество углистых примесей и обожженную минеральную глинитно-песчаную часть. Старые полностью перегоревшие шахтные терриконы часто

содержат горелые породы высокого качества, которые образовались в результате естественного обжига при температурах до 1000 °С. Органические примеси при этом часто выгорают. Особенностью горелых пород является их высокая микропористость, появление микрощелей, высокая адсорбционная активность. Благодаря этим свойствам, они являются хорошими наполнителями для различных мастик. Физико-механические свойства горелых пород позволяют использовать их в строительстве, для устройства тротуаров, автодорог, при устройстве нижнего слоя двухслойных оснований под асфальтобетонные покрытия [82]. Известна практика применения заполнителя из горелой породы в асфальтобетонах и дорожном строительстве. В Луганской области были построены автодороги с подстилающим слоем из горелых пород [72].

Кроме дорожного строительства, горелые породы используют в качестве заполнителей в обычных бетонах, которые после автоклавной обработки приобретают прочность до 30 МПа. Автоклавная обработка бетонов с заполнителями из горных пород даёт возможность изготавливать из них крупные блоки, панели. Породы терриконов также пригодны для изготовления керамзита, кирпича, насыпных грунтов и в качестве удобрений [24, 83].

Получаемый щебень и отсеvy дробления рекомендуется использовать при общестроительных работах всех видов: в бетонах различного назначения, при строительстве, ремонте и реконструкции дорог. Заполнители из горелых пород можно применять при устройстве гидротехнических сооружений, дамб, насыпей, противофильтрационных завес, для закладки выработанного пространства, засыпки горящих отвалов, при строительстве автомобильных стоянок, спортивных сооружений, благоустройстве территорий и т. п. [74].

Горелые породы Донбасса применяли также в качестве гидравлической добавки в портландцемент. В результате исследований горелых пород Украины, были получены вяжущие марок 100-150 на основе горелых пород терриконов с добавкой 5-30 % портландцемента и 2 % гипса, а также активностью 7-10 МПа с добавкой извести и гипса [72].

Особого внимания в настоящее время заслуживают возможности использования глинистых сланцев, хвостов обогащения углей, а также других глинистых пород для получения глинозёма (Al_2O_3), из которого выплавляется алюминий, так как эти отходы содержат 25-35

% Al_2O_3 [25]. Кроме того, в этих отходах обязательно присутствуют галлий и германий в количествах, перспективных для его попутного коммерческого извлечения.

Уже сейчас мировая стройиндустрия всё в большей степени ориентируется на производство кирпича из шахтной породы. Такой кирпич имеет рекордно высокие показатели механической прочности, морозостойкости и водонепроницаемости, и его производят во многих странах. Использование отходов угледобычи позволяет снизить расход топлива на 75 %, что обусловлено наличием в отходах угля, и обойтись без глины [24, 65]. Кроме того, из отвальной породы можно производить и другой строительный материал: плиты перекрытия, стенные панели, лестничные марши, лифтовые шахты и т.д. Использование отходов угольной промышленности в качестве сырья позволит снизить стоимость строительства на 15-20 % [24].

1.5 Использование природных и техногенных сорбентов для очистки промышленных сточных вод

Экологические проблемы столь многочисленны и глубоки, что разрешить их можно только комплексно. Утилизация и переработка техногенных материалов с получением ценных технических материалов должна быть направлена на реализацию других мероприятий по охране окружающей среды. Такой подход экономичен и экологичен [84, 85]. Он характеризуется двумя аспектами: улучшением экологической ситуации в районах накопления промышленных отходов и обеспечением экологической безопасности в связи с уменьшением объемов газовых выбросов и жидких стоков при использовании продуктов переработки отходов в технологиях очистки.

Интенсивное развитие промышленности приводит к значительному росту количества загрязненных различными примесями отработанных сточных вод. Сброс их в водоемы обуславливает загрязнение последних, уменьшение ресурсов чистой пресной воды, ухудшение состояния окружающей среды. Потому в Украине на государственном уровне неоднократно принимались решения относительно повышения эффективности мероприятий по охране природы и более рациональному использованию водных ресурсов. Для внедрения этих решений в жизнь очень важной является разработка замкнутых циклов водопотребления.

Для успешного решения поставленных задач необходимо знание физико-химических основ технологических процессов очистки сточных вод. Одними из перспективных способов очистки вод являются сорбция и сорбционные технологии. Достоинством этого метода является высокая эффективность, достигающая 85-95 %, возможность очистки вод, одновременно содержащих несколько компонентов, поддержание постоянства сорбционной ёмкости сорбента и возможность его регенерации, что обеспечивает цикличность работы. Вместе с тем, необходимо изучение свойств сорбентов и их тщательный подбор для заданного состава раствора.

Экономическая целесообразность сорбционной очистки повышается при использовании в качестве сорбентов дешевых материалов, отходов, среди которых выделяются шлаки различных производств [86]. В литературе имеются сведения об изучении сорбционных характеристик природных сорбентов и промышленных отходов разного происхождения по отношению к неорганическим и органическим загрязнителям при очистке промышленных сточных вод [87-92]. Рентабельность использования металлургических шлаков может быть достигнута за счет глубины переработки, когда в виде товарных продуктов получают ценные неметаллические продукты, среди которых сорбенты [93].

1.5.1 Использование отходов производства в сорбционных технологиях очистки отработанных технологических растворов от неорганических примесей

Адсорбционно-активные материалы имеют большое значение для промышленной экологии. Сорбционный метод с использованием промышленных отходов в качестве адсорбентов и хемосорбентов широко используется для очистки сточных вод от минеральных загрязнителей [94]. Сорбция растворенных веществ на шлаках различного происхождения положена в основу многих технологических процессов. Отходы, обладающие высокой эффективностью при очистке сточных вод от токсичных веществ, весьма разнообразны. Причем во многих случаях по сорбционной активности они превосходят чистые реагенты за счет комплексного воздействия. Использование отходов как сорбентов в технологиях очистки стоков повышает полноту использования минеральных ресурсов, расширяет

сырьевую базу для производства дефицитных технических материалов, существенно сокращает поступление в природные водоемы вредных веществ и улучшает экологическую обстановку в районах действия промышленных предприятий.

Практическое применение отходов в качестве сорбентов требует тщательного предварительного научного исследования их химического состава, структуры и сорбционных емкостей по различным соединениям и ионам в меняющихся условиях. Эффективность очистки вод и сорбционные характеристики шлаков и шламов сравнивают с таковыми для традиционно используемых угольных сорбентов. Организация и освоение в Украине производства отечественных углеродистых сорбентов является актуальной проблемой, поскольку велика потребность в очистке водного и воздушного бассейнов. При разработке углеродистых сорбентов необходимо задействовать в качестве сырьевой базы украинские угольные ресурсы как наиболее перспективные по обеспеченности запасами (более 40 млрд. т).

Активированный уголь – материал с развитой пористой структурой, он относится к группе графитовых тел и представляет собой разновидность микрокристаллического углерода. Активированный уголь имеет развитую удельную поверхность (до 500-1000 м²/г и больше) [95]. Пористая структура оказывает большое влияние на протекание сорбционных, ионообменных и каталитических процессов. Использование активированного угля ограничено высокой стоимостью и возможностью десорбции ионов ТМ при захоронении. Причиной последнего является физическая природа сорбции, когда сорбируемые ионы прочно связаны с матрицей. Также углеродные сорбенты обладают такими недостатками, как длительное установление сорбционного равновесия и малая степень сорбции.

На 87-97 % активированный уголь состоит из углерода, содержит также водород, кислород и вещества, введенные в уголь при его получении [96]. Часто как примесь к активированному углю используют кислород. Его содержание изменяется от 2 до 25 % (в окисленном активированном угле). Практически весь кислород входит в состав поверхностных оксидов, имеющих свойства объемных соединений с соответствующими функциональными группами [95]. Уголь, содержащий на поверхности химически адсорбированный при комнатных температурах кислород (обычный активированный уголь)

и способный хемосорбировать кислород при высоких температурах (окисленный уголь), существенно отличаются по свойствам.

Современные технологии позволяют получить угольные сорбенты из отходов. Одним из перспективных путей утилизации отходов можно считать соактивацию смеси разных видов отходов с дешевым низкосортным природным углем. Полученный при этом активированный уголь используют в качестве сорбента токсичных веществ, в том числе и соединений ТМ из загрязненных природных вод и технологических растворов. Например, для извлечения ТМ предложен активированный уголь, полученный переработкой рисовых отходов [97], кокосовых орехов [98, 99], битумного угля [100], торфяных мхов [101], древесной тырсы [102], твердых промышленных отходов [103]. В работах [104-106] предложено получать угольные сорбенты из различных видов полимерных отходов.

Если температура обработки высока, то поверхность угля окисляется и получается окисленный уголь, проявляющий селективные сорбционные свойства по отношению к определенным примесям, в том числе и ионам ТМ. Модифицированный окисленный уголь, являющийся сорбентом ионов ТМ, получен [107] из смеси вторичных природных материалов: отходов подсолнечника (25 %), нефтяных отходов (50 %) и низкосортного угля Донецкого региона (25 %), методом соактивации, а именно, низкотемпературной карбонизации и последующей высокотемпературной активации водяным паром. Показано [107], что данный сорбент может быть использован для сорбционного извлечения избыточного количества (от 10 до 50 мг/л) меди и железа из многокомпонентных производственных растворов. Основными стадиями взаимодействия металло-ионов с углем являются ионный обмен и комплексообразование с поверхностными кислородсодержащими функциональными группами.

Современная экологическая обстановка в Украине обуславливает первоочередное применение угольных сорбентов для целей водоочистки и водоподготовки [108]. Разработка новых видов угольных сорбентов должна быть связана с одновременным созданием технологий регенерации отработанных сорбентов [109]. Однако в настоящее время традиционно используемые сорбенты, такие как активированный уголь, цеолиты и синтетические смолы, имеют более высокую затратность, низкую емкость и регенерационную способность, чем промышленные отходы. К шлаковым сорбентам

предъявляются следующие требования: высокая сорбционная способность и емкость по отношению к поглощаемым сорбатам; относительно высокая проницаемость и фильтрующая способность, сохраняющиеся при обработке больших объемов воды; низкий коэффициент десорбции при воздействии природных факторов.

В последнее время круг реагентов для извлечения загрязняющих веществ из водной среды расширяется, для этих целей используются вторичные минеральные ресурсы [110]. Интересны исследования, посвященные сорбционным свойствам шлаков и шламов различных производств. В литературе по этому вопросу посвящен ряд публикаций. К одним из перспективных видов отходов относятся сталеплавильные и ферросплавные шлаки. Высокоэффективные оксигидратные сорбенты, содержащие гидроксиды Fe и Al, были получены из отходов ферросплавных производств [87]. Наилучшие результаты по очистке сточных вод от ионов ТМ были получены при использовании шлаков феррохромового производства.

В работах С.В. Свергузовой [111, 112] проведены исследования сорбционных свойств шлака Оскольского электрометаллургического комбината (ОЭМК). Эффект очистки модельных фосфатсодержащих растворов с помощью шлака может достигать 88,8 % для сточной воды, поступающей на очистные сооружения, и 80 % – для воды после вторичных источников. Шлак является многофункциональной системой, которая обладает способностью очищать сточные воды от многих загрязняющих компонентов: соединений металлов, СПАВ. При очистке воды, поступающей на первую очередь эффект очистки достигает 75 % для цинка и 52 % для никеля (расход шлака 4 г/л). В работе [112] показана высокая эффективность сорбции шлаком ОЭМК ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} и Zn^{2+} .

Шлаки сталелитейного производства могут сорбировать из сточных вод ионы Pb(II) [113], Fe(II), Fe(III), Zn(II), Ni(II), PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NH_4^+ , понижать величину БПК₅ и ХПК [114-116]. Предложена [114-116] предварительная солянокислотная активация электросталеплавильного шлака и разработаны рекомендации по использованию полученного после сорбции осадка в качестве микроудобрения. Доказана [92] возможность сорбции ионов хрома сталеплавильной пылью. Окалина от прокатки стали является высокоэффективным сорбентом для ионов меди [117]. Авторами работы [118] разработана сорбционная технология извлечения меди из сточных вод

гранулированными пиритными огарками. В результате сорбции получен концентрат, содержащий 4,5 % меди, что позволяет использовать его в производстве меди.

Технологии очистки воды от радионуклидов и тяжелых металлов могут быть основаны на сорбционных методах концентрирования с использованием шлаковых поглотителей. Изучая физико-химические свойства веществ, составляющих шлаковый отвал ОАО «Челябинский электрометаллургический комбинат» (ОАО «ЧЭМК»), специалисты обнаружили [93] у дешевого материала на основе γ -двухкальциевого силиката высокие сорбционные характеристики по отношению к ряду тяжелых металлов. Материал проявил выраженную селективность по отношению к долгоживущим радионуклидам. Эффективность их извлечения из природных вод составляет 99,9 %. Получение неорганических сорбционных материалов класса сложных силикатов кальция возможно также в результате безотходной переработки шлаков ферросплавного производства ОАО «ЧЭМК» в экологически безопасные продукты. Физико-химический метод синтеза включает возврат хрома из силикатных шлаков и превращение силикатных шлаков в двух-, трехкальциевый силикат – сырье для цементной промышленности.

Шлаки, шламы и другие отходы металлургического производства являются хорошими сорбентами, так как в их состав входят разные поликремниевые кислоты. Гранулированный шлак очищает стоки от никеля на 99-99,6 %, содержание никеля в сорбенте 23-24 мг/г [119].

Авторами работ [120-125] изучены сорбционные свойства силикатных шлаков различного состава. В работах [120-122] показано проявление сорбционной активности натриевым силикатным шлаком по отношению к ионам никеля и исследованы различные виды химической и термической активации сорбента. Отмывка шлакосиликата от ионов натрия сопровождается одновременным выносом SiO_2 , что делает структуру Na-сорбента менее упорядоченной и одновременно повышает его сорбционную емкость. В работе [123] доказано, что шлаки сухой грануляции, наравне со шлаками мокрой грануляции, содержат достаточное количество аморфной фазы для проявления ими эффективных сорбционных свойств по отношению к ионам ТМ. Также разработаны сорбенты на основе магнезиально-железистых шлаков [124, 125], основной компонент которых обра-

зуется при рудно-термической переработке сульфидных медно-никелевых руд. Предложено использовать полученный адсорбент для очистки стоков цветной металлургии [124] и для иммобилизации радионуклидов [125]. Рассмотрена [126] возможность создания системы очистки многотоннажных стоков предприятий цветной металлургии от катионов Ni, Cu, Co с использованием сорбентов на основе металлургических шлаков этих предприятий. Показано, что отработанный сорбент, содержащий до 5,0-5,5 % цветных металлов (Ni, Cu, Co), может использоваться в качестве сырья в рудно-термических печах; степень извлечения никеля составляет 99,9 %. Реализация предлагаемого технического решения позволит организовать частично замкнутый цикл сырья.

Авторами работы [127] исследованы фильтрующие загрузки с использованием шлакового гравия с преимущественным содержанием кремния. Для исследований использовали воду первого отстойника городских очистных сооружений. Содержание взвешенных веществ в первые часы фильтрации уменьшается в два раза, в дальнейшем степень очистки увеличивается до 85,3 %. Содержание хлоридов уменьшается с 125 до 78,3, хрома с 0,49 до 0,06, фосфатов с 2,34 до 1,26 мг/л. Регенерация загрузки из шлакового гравия осуществляется подачей сверху 10 л очищенной воды в каждую колонку.

Авторами работы [128] разработаны адсорбционно-активные материалы, синтезируемые по технологии твердеющих минеральных дисперсий – МЖС-сорбенты – магнезиально-железистые сорбенты на основе магнезиально-железистых шлаков предприятий цветной металлургии Кольского региона для очистки технологических стоков жидких радиоактивных отходов с последующей иммобилизацией. Исследовано влияние солевого фона и концентрации ^{134}Cs в жидких радиоактивных отходах на сорбционные характеристики МЖС-сорбента. Установлено, что при низком солевом фоне изменение концентрации цезия в установленных пределах (от 0,052 до 1 мг/л) не влияет на степень его извлечения из растворов и она составляет 97-95 %. В меньшей степени цезий сорбируется из морской воды (степень минерализации 42,8 г/л, концентрация цезия 0,12 мг/л). За один цикл извлекается только около 55 % цезия, равновесие наступает через 40 часов.

На основе отходов переработки апатито-нефелинового сырья разработана технология [129, 130] получения твердеющих мине-

ральных дисперсий, твердотельные продукты которых обладают адсорбционными свойствами.

Наравне со шлаками сорбционной активностью по отношению к неорганическим соединениям обладают различные производственные шламы. Большое их количество образуется на электрохимических производствах при использовании осадительных технологий: реагентное осаждение, гальванокоагуляция, электрокоагуляция и др. Химической основой образующихся продуктов являются гидроксиды кальция, магния, алюминия и железа, поэтому они – хорошие коллекторы для ТМ, склонных к гидролизу (медь, кадмий, цинк, никель и др.). В работах [131-133] показано, что сорбция ионов ТМ эффективна на железосодержащих шламах (до 80 % оксида Fe(III)) [131]; активных феррогелях медно-никелевого производства [132]; ферритизированных гальваношламах [133], обеспечивающих 98,8 % очистки от ионов ТМ. Авторами работ [134, 135] разработан композиционный ионообменный материал с использованием органических полимеров в качестве связующего. Процесс грануляции гальваношлямов заключался в диспергировании в воду суспензии, содержащей раствор полимера в гидрофильном растворителе и порошок неорганического сорбента. Испытания в промышленных условиях показали, что степень очистки сточных вод от ионов ТМ разработанными сорбентами составляет 33-87 %.

Актуальной задачей является синтез новых модифицированных неорганических сорбентов со слоистым типом структуры, действие которых аналогично действию шламов. Так, двойные гидроксиды магния-алюминия сорбируют как катионные, так и анионные формы загрязнителей, проявляя высокую селективность к ионам ТМ [136].

Техногенными отходами, которые могут использоваться в качестве реагентов-осадителей и сорбентов для очистки сточных вод, являются продукты, образующиеся в цехах химической водоподготовки тепловых электростанций. Данные многотоннажные отходы в основном состоят из карбонатов кальция и магния и дают щелочную реакцию. В работе [137] показано, что с их помощью можно как осадить ТМ в виде карбонатов, так и сорбировать полученным осадком оставшиеся в жидкой фазе ионы ТМ. Карбонатсодержащие отходы ТЭС хорошо сорбируют ионы Cr(III), Cu, Ni, Zn и Fe [138]. Авторами работы [139] рассмотрены различные варианты утилизации

техногенных отходов, в том числе золы от сжигания угля, с получением сорбентов, пигментов и катализаторов.

В статье [140] рассмотрена возможность использования шлака Змиевской ТЭС в качестве зернистых загрузок фильтров водоподготовки. Частицы шлака имеют развитую удельную поверхность (300-500 м²/кг) и значительную межзёрненную пористость. Химические свойства шлака также создают предпосылки к его использованию в качестве материала фильтров, так как он химически инертен и достаточно стоек. На основании ранее проведенных экспериментов на химическое растворение, рассчитан уровень миграции примесей тяжелых металлов и бенз(а)пирена из шлака в фильтруемую воду. Показано, что концентрация перешедших примесей в отфильтрованной воде значительно ниже ПДК. Таким образом, шлак Змиевской ТЭС не представляет опасности загрязнения фильтруемой воды тяжелыми металлами и канцерогенами.

Зола теплоэлектростанций также может использоваться в качестве сорбента для очистки сточных вод прилегающих предприятий. Зола представляет собой сложный сорбент, который складывается из мулита $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, кварца, неоднородной по составу фазы и несгоревших частей угля [141]. Сорбционная емкость золы небольшая: по меди 15-20, по цинку 7-10, по свинцу 4-7 мг/г. Смешанные с золой промышленные сточные воды отстаиваются быстрее и пригодны для повторного использования.

Проводятся исследования, направленные на создание сорбентов с определенными свойствами. Так, авторами работы [142] разработаны высокоселективные неорганические сорбенты, предназначенные для поглощения радионуклидов стронция и цезия из минерализованных вод. Сорбенты изготовлены из отходов производства цеолитов с дополнительной щелочной активацией и обработкой фосфорсодержащими реагентами. С целью создания адсорбентов с заданной пористой структурой, содержащих макро-, микро- и ультрамикропоры авторами работы [143] разработана технология, совмещающая методы коллоидной химии и порошковой металлургии. Полученные пористые керамические блоки характеризуются высокой проницаемостью, механической прочностью и неоднородной пористостью, что делает их незаменимыми в ряде адсорбционных и каталитических процессов.

1.5.2 Сорбция органических соединений сорбентами искусственного происхождения

В настоящее время практически единственным способом, позволяющим очищать сточные воды от нефте- и маслопродуктов до уровня ПДК независимо от их химической устойчивости и без внесения в воду каких-либо вторичных загрязнений, является сорбция. Этот безинерционный равновесный процесс успешно используется как при нормальной эксплуатации в производственных условиях, так и при ликвидации аварий. В этой связи является актуальным правильный выбор сорбционного материала для решения конкретных производственных задач очистки вод от органических соединений.

Традиционно используемыми для очистки поверхностных и сточных вод от органических загрязнителей являются угольные сорбенты. Углеродные сорбенты, включая активированный уголь (АУ), широко используют во многих природоохранных технологиях. Одним из важнейших вопросов, возникающих при практическом использовании АУ, был вопрос их регенерации. Разработка и промышленная реализация различных способов их переработки снизила стоимость и инициировала разработку новых технологий водочистки. Среди данных технологий необходимо отметить комбинированные, например, биосорбционные с использованием АУ после биологической очистки воды микроорганизмами [108]. В биосорбционных технологиях АУ может применяться как в порошкообразном, так и в гранулированном виде. Технологии применимы для очистки городских и промышленных сточных вод, и в технологиях водоподготовки. В последнем случае очень важным является сорбция углями высокотоксичных хлорорганических соединений, образующихся в воде после хлорирования.

Для повышения эффективности сорбции из вод органических загрязнителей разрабатываются новые виды углеродных сорбентов. Для очистки питьевой воды от фенола рекомендуется [144] применять угольный энтеросорбент СКН (модифицированная форма АУ), показавший высокую эффективность сорбции в статическом и динамическом режимах работы с минимальным временем полного поглощения фенола 15 с.

В работе [145] показана возможность промышленного производства и применения термически модифицированного дефеката –

обоженного отхода сахарной промышленности, для очистки сточных вод от нефтепродуктов и других органических компонентов. Дефекат представляет собой смесь карбоната кальция и углеродных частиц, осевших на его поверхности. Показана высокая сорбционная эффективность дефеката по отношению к компонентам нефти: гексану, циклогексану, толуолу, нонену-1 и др.

Если способность углеродных материалов к сорбции органических веществ не вызывает сомнения, то относительно сорбционных свойств шлаков – продуктов неорганического происхождения, в научной литературе существуют различные мнения. Требования к материалам для ионообменной сорбции катионов и адсорбции органических веществ различны. Шлаки в большинстве случаев способны извлекать катионы ТМ, поэтому нельзя ожидать их высокой сорбционной емкости по органическим примесям. Однако в литературе встречается ряд работ, направленных на изучение возможности применения отходов производства в качестве адсорбентов для очистки промышленных сточных вод от органических примесей. В работе [89] приведены примеры использования металлургических шлаков, гальванических шламов, сталеплавильной пыли, керамической крошки, отходов водоподготовки тепловых электростанций, древесных, слюдopodobных и ряда других отходов для адсорбции из сточных вод органических веществ и ТМ. Отмечена эффективность совместной переработки стоков различных производств. Показано, что применение отходов производств существенно снижает затраты на очистку сточных вод, а в некоторых случаях даже повышает степень их очистки.

Недостатком шлаков как сорбентов органических соединений является их невысокая емкость, поэтому исследователям необходимо проверять шлаковые сорбенты по емкости и эффективности извлечения. Шлак электрометаллургического производства показал достаточно высокую эффективность очистки сточных вод от СПАВ – 70,6 % [115]. В отличие от этого натриевый шлакосиликатный сорбент [146] имеет невысокие значения сорбционной емкости по исследованным органическим соединениям: 0,075 мг/г по ксантогенату и 0,35 мг/г – по фенолу, поэтому он рекомендован для предварительной очистки промышленных стоков от флотореагентов. Использовать натриевый сорбент без дополнительной его обработки для

глубокой очистки промышленных стоков от флотореагентов до санитарных норм нецелесообразно.

Загрязнение вод Украины новыми органическими примесями и их сочетаниями требует постоянного поиска эффективных сорбентов. Совместной термической активацией глинистых минералов и органических веществ (сапропелей, целлюлозы, льняной костры и др.) получен [147] новый высокоактивный крупнопористый гранулированный алюмосиликатный сорбент (САГ). Экспериментальные исследования показали, что при очистке сточных вод с высокими концентрациями нефтепродуктов целесообразно проведение сорбции на САГ с последующей доочисткой до уровня ПДК на АУ и углеродных волокнистых материалах. Преимуществом САГ является не только его низкая стоимость, но и возможность выступать в роли фильтрующей загрузки после реализации собственной емкости.

Перспективным сорбентом для удаления фенола из сточных вод являются слоистые сорбенты на основе двойных гидроксидов металлов со структурой гидротальцитов. В работе [148] показаны возможности расширения их сорбционных возможностей за счет модификации при изоморфном замещении катионов. Исследованы кинетические параметры ионного обмена. Для сорбентов общей формулы $Mg_xAl_y(OH)_z$ при отношении $Mg/Al = 0,72$ константа скорости сорбции фенола составляет $0,3 \text{ мин}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$.

Отходы керамзитового производства обладают высокой пористостью, что дает возможность использовать их в качестве сорбентов. Исследованы [149] сорбционные свойства высокодисперсной пыли из циклона по отношению к органическим (Конго красный), неорганическим (ионы $Co(II)$) загрязнителям и при их совместном присутствии в растворе. Подобное сочетание компонентов встречается в сточных водах текстильных производств. По виду изотерм адсорбции был определен тип адсорбции: мономолекулярная – для ионов $Co(II)$ и полимолекулярная – для Конго красного. Показано, что наивысшая эффективность очистки достигается при малых концентрациях Конго красного на фоне высоких концентраций ионов кобальта. Конго красный хорошо сорбируется минеральными волокнами – отходами производства стеновых панелей [150]. Преимуществами данного сорбента являются негорючесть, термическая стойкость, простота утилизации после насыщения и высокая сорбционная емкость до 100 мг/г. Авторами [150] сделано предпо-

ложение о физическом механизме сорбции. Так как минеральное волокно практически не имеет функциональных групп, то наиболее вероятно протекание процесса адсорбции по переходным порам.

Предложена технология [151] получения полимерных сорбентов путем формирования волокон с развитой удельной поверхностью потоком воздуха из пленки расплава термопластов, диспергируемой в поле центробежных сил вращающегося реактора. Проведены исследования сорбционных свойств полимерных материалов. Показано, что полученные волокнистые сорбенты могут быть эффективно использованы для сбора нефти и нефтепродуктов с водных и грунтовых поверхностей.

Хорошие сорбционные характеристики при поглощении фенола показал вспененный сорбционный материал из вторичного полиэтилентерефталата и терморасширенного графита в качестве наполнителя [152].

С целью усовершенствования способа сорбционной очистки поверхности от органических соединений, нефти, нефтепродуктов разработан [153] новый полидисперсный сорбент на основе карбамидоформальдегидной смолы (КФС), которая не требует сложной технологии изготовления, имеет более высокую сорбционную емкость по сравнению с известными. Данные по кинетике сорбции показывают, что за первые 3 ч поглощается до 96 % бензина от общего количества, поглощенного в течение суток. Полученный сорбент является перспективным при ликвидации проливов нефти, нефтепродуктов и других органических веществ.

Вермикулитовый сорбент нефти – версойл, производится на основе вермикулита $Mg_x(Mg,Fe)_{3-x}[AlSi_3O_{10}] \cdot (OH)_2 \cdot 4H_2O$ – природного минерала, образующегося в результате выветривания магнезиально-железистых слюд [154]. Модификацией природного вермикулита обеспечивается создание углеродсодержащего слоя на поверхности минеральной матрицы, что позволяет отнести Версойл к классу угольно-минеральных сорбентов. Гидрофобный характер поверхности Версойла обуславливает его способность адсорбировать значительное количество нефтепродуктов. Нефтеёмкость Версойла составляет 6-12 г/г сорбента в зависимости от вязкости нефтепродукта. Как показали исследования [155], величина полной обменной емкости Версойла составляет 1,9 мг-экв/г или 85 % ионообменной активности исходного вермикулита. В работе [156] показано, что наличие пор различного

размера, различного характера смачиваемости поверхности пор определяет полифункциональность модифицированного сорбента, его способность к поглощению органических веществ и ионному обмену. Это обуславливает возможность использования сорбента для очистки промышленных и бытовых сточных вод.

В работе [157] получен сорбент С-верад, относящийся к новому классу металл-углеродных сорбентов, получаемых на основе природного слоистого алюмосиликата – вермикулита при высокой температуре в контролируемой газовой среде. Отличительной особенностью материалов является создание на поверхности алюмосиликатных слоев вермикулита металл-углеродной матрицы в гиперкоординированном состоянии. С-верад предназначен для сорбционной иммобилизации нефтепродуктов и их сбора с твердой и водной поверхностей, а также для очистки промышленных и бытовых сточных вод путем их фильтрации. С-верад обладает высокой емкостью по отношению к органическим веществам и, особенно, микроорганизмам, плавучестью, оказывает структурирующее воздействие на пленки из плавающих продуктов и вязких жидкостей, исключает вторичное загрязнение окружающей среды, экологически безопасен и биостерилен. После фильтрации стока содержание нефтепродуктов в потоке снижается до 0,3 мг/л.

Авторами работы [158] разработаны композитные сорбенты для поглощения нефтепродуктов, представляющие собой наполненный базальтовым волокном полимер. Изучены их основные эксплуатационные параметры: сорбционная емкость по углеводородам, термостойкость, прочность. Поглощение керосина составляет до 7,30 г/г. Такие сорбенты могут найти применение в комплексном решении проблем сбора разлившихся нефтепродуктов с поверхности воды и с твердых поверхностей.

1.5.3 Методы переработки, утилизации и регенерации отработанных сорбентов

Большинство сорбентов, применяемых в настоящее время для водоочистки от неорганических и органических загрязнителей, характеризуются отсутствием дешевой и эффективной переработки, утилизации или регенерации. Для отработанных сорбентов общими характеристиками являются:

- высокая влажность, достигающая 40-99,5 % и вызывающая необходимость предварительного обезвоживания и сушки;

- непостоянство химического состава, требующее индивидуальных технологий для конкретного отработанного сорбента;

- высокое содержание солей тяжелых металлов или токсичных органических соединений. Утилизировать данные отходы жизненно необходимо, так как наличие в них ТМ требует изоляции от окружающей среды. В соответствии с [159] отработанные сорбенты оцениваются как малоопасные (IV класс опасности отходов) или умеренно опасные (III класс опасности);

- отторжение земель под их складирование. Захоронение отработанных сорбентов оправдано при твердой уверенности в отсутствии десорбции сорбата при фильтрации вод, что не всегда наблюдается на практике.

Вместе с тем необходимо создание замкнутых систем обращения с отходами, позволяющих снизить негативное воздействие на окружающую среду, связанное со складированием, захоронением и регенерацией шлаков или шламов водоочистки. Эффективность выбора направления утилизации отработанных сорбентов определяется следующими показателями:

- высокой материалоемкостью производства, позволяющей утилизировать многотоннажные отходы;

- возможностью иммобилизации, изоляции или химического связывания токсичных компонентов сорбентов;

- пользой от использования компонентов отходов в выбранных технологиях: уменьшением энергозатрат, упрощением технологического процесса, повышением качества продукции т. п.

При осуществлении утилизации отходы водоочистки переходят в категорию «утилизированных отходов», которые могут служить сырьем для другого производства. Отработанные сорбенты могут использоваться как добавка или как самостоятельный сырьевой компонент. Количество отходов водоочистки должно быть определено в предварительном эксперименте из условия максимальной утилизации без ухудшения основных физико-химических свойств материала.

Утилизацию осуществляют промыванием сорбента (экстракцией), в результате которого протекает десорбция извлеченного сорбата. В данном случае необходимо использование такого рас-

творителя, который обладает исключительной селективностью растворения сорбата, иначе объемы растворов будут велики. Подразумевается повторное использование извлеченного компонента, например, ионов ТМ.

Отходы водоочистки с экономической точки зрения могут рассматриваться как потенциальное вторичное сырье для производства строительных материалов: портландцементного клинкера, керамзита, кирпича, асфальтобетона и пр. при соответствующем технологическом и нормативном обеспечении [160-164].

Авторами работы [164] показана возможность использования шламов водоочистки на основе глинистых минералов в производстве керамзита и кирпича. Предварительно сорбент использовался для очистки стоков гальванического производства. Показано, что кирпич, изготовленный с использованием отходов, по прочности соответствует требованиям марки 150, а по прочности на изгиб – превышает эти требования. Добавка шлама (до 10 %) в шихту для производства керамзита ускоряет процесс вспучивания массы, снижает плотность полученного керамзита, улучшает его шероховатость и уменьшает количество трещин.

Анализ качественного состава отходов водоочистки [165], в том числе и отработанных сорбентов, позволил определить потенциальные области их использования в строительной индустрии. Показано, что отработанные сорбенты, шламы и другие отходы водоочистки могут использоваться как добавка к сырьевой смеси в производстве керамического кирпича, керамзита и асфальтобетона. Их количество варьируется от долей до десятков процентов.

Представляют интерес результаты работы [166], в которой рассмотрена возможность применения сорбента водоочистки термического дефеката (ТД) в производстве строительных материалов. ТД является продуктом переработки отходов сахарной промышленности и состоит из CaCO_3 и углеродных частиц [145]. Насыщенный нефтепродуктами дефекат дает возможность сэкономить энергию при производстве портландцементного клинкера, а карбонат кальция частично заменяет собой карбонатное сырье. Полученный цемент по своей структуре и прочностным характеристикам не отличается от традиционного цемента.

Возможно использование отработанных шлакосорбентов в качестве микроудобрений и добавок, улучшающих структуру почвы [114, 115].

В качестве регенерации отработанных сорбентов водоочистки применяют термическую или химическую реактивацию. Все эти методы имеют ряд недостатков, связанных с высокими затратами, отрицательным воздействием на окружающую среду и частичными потерями самого сорбента.

Одной из важнейших проблем практического использования сорбционных технологий является вопрос о захоронении отработанных сорбентов с токсичными веществами. [167]. Для удаления органических соединений используют прокаливание при высоких температурах, что вызывает деструкцию органических соединений до безопасных веществ с их последующей утилизацией. Что касается неорганических соединений, то после захоронения отработанных сорбентов возможна десорбция токсичных компонентов в окружающую среду. Прокаливание соединений, подобных слоистым двойным гидроксидам, приводит к образованию шпинелеобразных структур. Образующиеся сложные оксиды нерастворимы в воде и безопасны для захоронения. Были исследованы [168] условия и кинетика образования нерастворимых шпинелеобразных структур. Показано, что при температуре выше 1000 °С происходит разрушение шпинелей и образование отдельных оксидных фаз, которые могут переходить в окружающую среду. Таким образом, при прокаливании сорбентов необходимо соблюдение температурных условий, предотвращающих экологические загрязнения.

Авторами работы [169] определены условия восстановления адсорбционных свойств активного угля. Практически полное восстановление сорбента достигается сочетанием низкотемпературной тепловой обработки активного угля с промывкой его раствором щелочи. Такая обработка активированных углей вполне отвечает условиям экономичности и экологичности. Однако микропористое пространство активированных углей все равно заполняется необратимо. Поэтому при выборе типа активного угля для длительной очистки воды в режиме биофильтрации целесообразно ориентироваться на преимущественно мезопористые сорбенты.

В работе [170] изучена кинетика восстановления адсорбционной емкости угля АГ-3 после насыщения его поверхностно-активными

веществами или красителями различной природы в зависимости от дозы катализатора и окислителя (пероксида водорода). Показано, что применение окислительной каталитической регенерации для восстановления сорбционной емкости активированного угля ограничено природой самого вещества и свойствами продуктов окисления сорбата. При достаточно длительном контакте активированного угля с пероксидом водорода и катализатором сорбционная емкость восстанавливается на 80-100 %.

Регенерация адсорбента из глинистого сырья возможна в процессе обжига [171]. Адсорбционная емкость после первого цикла регенерации снижается на 10-15 %, затем стабилизируется. После более 100 циклов насыщения – регенерации, механического разрушения фильтров не наблюдалось.

1.6 Радиационные характеристики компонентов техногенно измененной среды

Природные источники ионизирующего излучения вносят основной вклад (60-90 %) в коллективную дозу облучения населения. При этом ведущее место занимают компоненты радиационного фона помещений. Использование отходов при производстве строительных материалов позволяет сохранить природные ресурсы, уменьшить загрязнение рек и прибрежных вод, сократить общие расходы, однако их бесконтрольное применение одновременно может привести к повышению общей дозы облучения населения [172, 173].

1.6.1 Нормирование радиоактивности строительных материалов

Украина первая среди стран СНГ разработала и ввела в действие нормативные документы по радиоактивности [174]. Действующие в Украине с 1.01.1998 г. Государственные строительные нормы ДБН В.1.4-(0.01-2.01)-97 "Система норм и правил снижения уровня ионизирующих излучений естественных радионуклидов в строительстве" [175-177] отражают радиационно-гигиенические требования по нормированию и контролю радиационных параметров строительных материалов и объектов строительства. В Украине объектами обязательного радиационного контроля в строительстве являются

отходы промышленного производства – топливные золы, шлаки, пустые породы.

В соответствии с нормами, критерием радиационной оценки строительных материалов и сырья для их производства является эффективная удельная активность естественных радионуклидов (ЕРН) – $C_{эфф.}$. Величину эффективной удельной активности ЕРН ($C_{эфф.}$) определяют как взвешенную сумму удельных активностей радия-226 (C_{Ra}), тория-232 (C_{Th}) и калия-40 (C_K) по формуле [178]

$$C_{эфф.} = C_{Ra} + 1,31C_{Th} + 0,085C_K, \text{ Бк/кг}, \quad (1.5)$$

где 1,31 и 0,085 – соответственно взвешивающие коэффициенты для тория-232 и калия-40 по отношению к радю-226.

В зависимости от величины $C_{эфф.}$ строительные материалы подразделяются на 4 класса, в соответствии с которыми определяют возможные области их использования [178]. Для всех видов строительства могут применяться материалы с $C_{эфф.} < 370$ Бк/кг. Если $C_{эфф.} > 1350$ Бк/кг, то вопрос о возможности использования таких материалов решается в каждом конкретном случае отдельно по согласованию с Министерством здравоохранения Украины [176].

1.6.2 Естественные радионуклиды в строительных материалах

Естественные радионуклиды в строительных материалах создают дозу внешнего и внутреннего облучения людей. При этом доза внешнего облучения существенно зависит от концентрации долгоживущих ЕРН ^{40}K , ^{226}Ra и ^{232}Th , которые присутствуют практически во всех горных породах, используемых в качестве минерального сырья в строительной индустрии [179].

Выборочные исследования [180] показали, что среднее значение $C_{эфф.}$ строительных материалов Украины (105,1 Бк/кг) несколько превышает соответствующее значение для стройматериалов бывшего СССР (93 Бк/кг). Концентрация радия в грунтах разных районов в Украине составляет 59,2-148,4 Бк/кг, что также выше средних союзных значений (107 Бк/кг). Выборочные данные по радиоактивности некоторых строительных материалов Украины представлены в табл. 1.5 [181]. Удельные активности ЕРН существенно

отличаются для различных стройматериалов и существенно зависят от места происхождения одного и того же стройматериала. Данные табл. 1.5 приведены для ограниченного числа измерений, выполненных различными группами исследователей, и могут служить относительным ориентиром для выбора того или иного материала [182].

Таблица 1.5

Радиоактивность некоторых строительных материалов Украины [181]

| Материал | Удельная активность радионуклидов, Бк/кг | | | |
|---------------------|--|-------------------|-----------------|-------------------|
| | ^{226}Ra | ^{232}Th | ^{40}K | $C_{\text{эфф.}}$ |
| Глина | 41,0 | 78,0 | 574 | 204,0 |
| Песок | 12,0 | 33,0 | 165 | 68,0 |
| Щебень | 36,6 | 79,3 | 971 | 223,0 |
| Гранитный отсев | 43,0 | 118,2 | 1171 | 297,3 |
| Известь | 58,0 | 44,0 | 139 | 127,0 |
| Гипс | 38,0 | 8,0 | 194 | 65,0 |
| Бетон | 25,0 | 36,0 | 380 | 106,0 |
| Кирпич | 44,0 | 51,0 | 704 | 171,0 |
| Плитка керамическая | 89,0 | 102,0 | 680 | 280,0 |
| Гравий керамзитовый | 37,0 | 28,0 | 658 | 130,0 |

1.6.3 Отходы промышленности как антропогенные источники радионуклидов в строительных материалах

Для производства строительных материалов чаще всего используются отходы горнорудной, топливной, металлургической и химической промышленности. Установлено [181], что радиоактивность техногенных продуктов более высокая, чем естественных. Удельная активность ЕРН в отходах промышленного производства (табл. 1.6) определяется активностью ЕРН в исходном материале и их зольностью. Более высокие значения удельных концентраций ЕРН в промышленных отходах объясняются процессом концентрирования минерального остатка при выгорании органических веществ [180].

Таблица 1.6

**Удельная активность ЕРН в отходах промышленного производства
бывшего СССР [180]**

| Тип отходов | Удельная активность ЕРН, Бк/кг | | | C _{эфф.} , Бк/кг |
|---------------------------|--------------------------------|-------------------|-----------------|------------------------------|
| | ²²⁶ Ra | ²³² Th | ⁴⁰ K | |
| ТЭС | | | | |
| Зола | 78,3 | 60,2 | 525,4 | 200,1 |
| Шлак | 76,2 | 65,1 | 293,2 | 196,8 |
| Чёрная металлургия | | | | |
| Шлак доменный | 93,9 | 38,5 | 182,7 | 149,4 |
| Шлак конверторный | 20,5 | 4,8 | 15 | 31,5 |
| Шлак гранитный | 101,1 | 23,3 | 107 | 155,4 |
| Химическая промышленность | | | | |
| Шлак | 159,5 | 15 | 122,8 | 188 |
| Фосфогипс | 32,9 | 13,6 | 51 | 56,2 |

Результаты гамма-спектрометрических исследований радиоактивности промышленных отходов в зарубежных странах по данным работы [183] приведены в табл. А.3 Приложения.

Анализ результатов исследований [14, 183-190] показывает, что в отходах промышленности, которые используются для изготовления стройматериалов в зарубежных странах, удельная активность колеблется в широких пределах (от 7 до 4700 Бк/кг). В большинстве случаев существенный вклад в величину эффективной удельной активности вносят уран и торий, калий – в меньшей степени. Во многих странах обнаружена высокая удельная активность радионуклидов в золах и шлаках. Высокая удельная активность ЕРН характерна для фосфогипса – побочного продукта производства фосфорной кислоты, а также для красного шлама, получаемого при производстве алюминия из бокситов [183]. Годовое производство фосфогипса в мире составляет $9 \cdot 10^{10}$ кг, что превышает производство гипсовых вяжущих из природного гипса, а средняя концентрация в нём радия-226 составляет около 900 Бк/кг [184]. Авторами работы [186] проанализировано, что на предприятиях чёрной металлургии образуется больше 20 млн. т шлаков в год, что соответствует активности $3,0 \cdot 10^{12}$ Бк. В табл. 1.7 приведены результаты исследований удельной активности радионуклидов в промышленных отходах стран СНГ, используемых для производства стройматериалов [185].

Таблица 1.7

Средняя удельная активность естественных радионуклидов в отходах промышленности и диапазон вариации [185]

| Материал | Предприятие | Количество образцов | Удельная активность, Бк/кг | | | |
|--------------------|--------------------------------|---------------------|----------------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| | | | ²²⁶ Ra | ²³² Th | ⁴⁰ K | C _{эфф.} |
| Зола | ТЭЦ | 74 | 82 (50-122) | 65 (40-102) | 433 (289-629) | 204 (127-307) |
| Шлак | | 74 | 72 (48-95) | 63 (44-92) | 462 (344-588) | 194 (135-262) |
| Шлак | Цветная металлургия | 6 | 23 (3-33) | 25 (3-134) | 111 (48-407) | 65 (11-229) |
| Шлак доменный | Черная металлургия | 30 | 89 (15-215) | 38 (8-90) | 159 (15-636) | 153 (30-303) |
| Шлак конверторный | | 3 | 20 (12-29) | 6 (4-7) | 122 (11-340) | 38 (26-48) |
| Фосфорные шлаки | Химическая промышленность | 12 | 192 (90-226) | 17 (4-20) | 115 (78-167) | 224 (122-263) |
| Колчеданные огарки | Химическая промышленность | – | 16 (12-22) | 4 (3-4) | 63 (7-107) | 26 (18-33) |
| Фосфогипс | | 12 | 20 (5-70) | 29 (3-56) | 26 (7-130) | 60 (15-96) |
| Фосфорные хвосты | Горно-обогатительные комбинаты | 12 | 23 (7-74) | 8 (7-41) | 340 (78-1424) | 62 (23-218) |

Содержание радиоактивных элементов в топливных отходах зависит от содержания этих элементов в сжигаемом угле, содержания в нём несгораемых минеральных компонентов, степени выгорания угля. При этом установлено, что содержание радиоактивных изотопов калия, радия и тория в золах выше, чем в шлаках от сжигания одного и того же угля. Сведения о содержании ЕРН в угле, золе-унос и шлаке представлены в табл. 1.8 [180].

Таблица 1.8

Содержание ЕРН в угле, золе-унос и шлаке (средние значения и диапазон вариации) [180]

| Вид и характеристики материалов | Содержание радиоактивного изотопа, Бк/кг | | |
|--|--|----------------------|---------------------|
| | ⁴⁰ K | ²²⁶ Ra | ²³² Th |
| Уголь | 192,4 (85,1-340,4) | 19,7 (25,9-136,7) | 15,6 (10-23,3) |
| Зола-унос | 686,4 (192,4-1095,2) | 86,0 (63,3-120,6) | 53,2 (45,1-62,2) |
| Шлак | 456,3 (314,5-799,2) | 48,9 (20,7-72,9) | 31,5 (16,3-47,4) |
| Среднее повышение содержания ЕРН по сравнению с углем: | | | |
| в золе-унос | 3,1-5,4 раза | 3,4-4,7 раза | 2,3-5 раз |
| в шлаке | 1,4-3,7 раза | 1,3-3,9 раза | 0,7-3,9 раза |

Исследования [180] выявили различное содержание радиоактивных элементов в крупных и мелких фракциях шлака, что подтверждено данными табл. 1.9.

Таблица 1.9

Содержание ЕРН в разных фракциях топливного шлака [180]

| Характеристика фракций шлака | Содержание в шлаке ЕРН, Бк/кг | | |
|---|-------------------------------|-------------------|-------------------|
| | ⁴⁰ K | ²²⁶ Ra | ²³² Th |
| Средняя | 257 | 48 | 32 |
| Крупная, содержащая включения недожженного угля | 243 | 47 | 31 |
| Крупная стекловидной структуры | 494 | 92 | 62 |
| Мелкая зольная (до 5 мм) | 268 | 62 | 36 |

В работе [191] изучен радионуклидный состав углей Восточного Донбасса. Результаты исследований показывают существенной влияние состава углей (месторождения) на коэффициенты обогащения золы и шлака.

Высокой сорбционной способностью и поглотительной ёмкостью обладают горные породы с тонкой структурой, в частности глины. Это обусловлено большой поверхностью глинистых частиц, а также особенностями их минералогического состава. Присутствие в глинах, например, монтмориллонита благоприятствует сорбции группы щелочноземельных радионуклидов. Наличие в них гидрослюд

обеспечивает интенсивность сорбции таких радионуклидов, как цезий [192]. Авторы работы [193] высокое содержание ЕРН в глинистых материалах связывают, в первую очередь, с их повышенной адсорбционной способностью по отношению к катионам урана, тория и калия. Преимущественной осаждаемости урана в глинистых осадках способствует также близость рН образования нерастворимого жёлтого гидроксида урана $UO_2(OH)_2$ (рН = 4,2) к рН образованию гидроксида алюминия $Al(OH)_3$ (рН = 4,1). Близость ионных радиусов U и Th и ряда других элементов приводит к тому, что U и Th часто входят в кристаллические решётки некоторых акцессорных минералов в виде изоморфной примеси. Главными носителями урана и тория среди акцессоров являются циркон, сфен, а также ксенотим, апатит, моноцит, являющиеся основным сырьём для производства фосфорной кислоты [194]. Следовательно, и отход этого производства – электротермофосфорный шлак должен иметь повышенную радиоактивность, что и подтверждается данными, полученными в работе [195].

Авторами работы [196] установлено, что отходы каолинового производства имеют повышенную радиоактивность из-за присутствия минерала монацита с высоким содержанием фосфата тория.

1.6.4 Радоновая опасность техногенного сырья

Внутреннее облучение человека обусловлено, прежде всего, содержанием ^{226}Ra в ограждающих конструкциях сооружений (стены, потолок, пол). ^{226}Ra является источником радиоактивного газа радона-222 (^{222}Rn) и его короткоживущих дочерних продуктов распада (ДПР) [179]. Имея способность диффундировать с места его образования и накапливаться в воздухе помещений, радон и его ДПР поступают в органы дыхания человека, формируя дозу облучения лёгких. Американские исследователи считают, что радон является причиной 10-15 % случаев рака лёгких у некурящих [184]. По данным исследований [197], проведенных Всемирной организацией Здоровья, ^{222}Rn даёт примерно 50-55 % всей дозы облучения от ЕРН (или 30 % от общей дозы), которую ежегодно получает каждый житель Земли. Изотоп ^{220}Th прибавляет к этому ещё 5-10 %.

Наибольшему облучению от ДПР радона подвергается пульмональная и трахеобронхиальная части лёгочной ткани. Эквивален-

тные дозы в этих тканях составляют 4,0 и 26,8 мЗв/год. Основное последствие облучения лёгочной ткани – индуцирование рака лёгких [183]. По данным Научного центра радиационной медицины АМН Украины, величина смертельных случаев, связанных с влиянием ^{222}Rn , составляет более 10 тысяч в год. Это обозначает, что риск преждевременно умереть от канцерогенного влияния радона в Украине составляет $250 \cdot 10^{-6}$, то есть 250 лиц на миллион населения (для сравнения: риск погибнуть в дорожно-транспортном происшествии в Украине $190 \cdot 10^{-6}$) [198].

Содержание радона в воздухе помещений зависит от его наличия в почве и подстилающих породах, их эманлирующей способности, климатических условий, конструкции зданий и системы их вентиляции, кратности воздухообмена в помещении. Концентрации и потоки радона крайне неравномерны, они изменяются в очень широких пределах для различных регионов и видов зданий [181, 199].

В то же время эффективная удельная активность ЕРН не может охарактеризовать опасность радоновыделения, и материалы, которые относятся к безопасным по содержанию ЕРН, могут оказаться достаточно опасными по радону за счет его высокой способности к эманированию [200]. Механизм эманирования описан в работах [10, 183]. Количественной характеристикой эманирования является коэффициент эманирования η :

$$\eta = C_1 / C_2, \quad (1.6)$$

где C_1 – активность газообразного радона в состоянии радиоактивного равновесия;

C_2 – равновесная активность радона в материале в отсутствие эманирования (активность ^{226}Ra).

Скорость эксхалации радона из материала зависит от эффективной удельной активности ^{226}Ra равной произведению удельной активности ^{226}Ra на коэффициент эманирования радона, а также от длины диффузии радона в материале. Эти факторы позволяют оценить средние значения объемных активностей ^{222}Rn и его ДПР в воздухе, которые необходимы для оценки среднего уровня облучения людей [10, 201].

Согласно [172], для отходов промышленности характерны более высокие значения удельной активности ^{226}Ra (7-226 Бк/кг) и ^{232}Th (4-102 Бк/кг) по сравнению с исходным материалом. Коэффициент

эманирования промышленных отходов, которые испытали высокотемпературную обработку, не превышает 2 %, что значительно ниже, чем для минеральных строительных материалов. Поэтому, содержание радионуклидов ^{222}Rn и ^{220}Rn в промышленных отходах, используемых в промышленности, ниже, чем в строительных материалах из горных пород, несмотря на более высокую удельную активность ^{226}Ra и ^{232}Th в них.

Сравнительная характеристика промышленных отходов, используемых в строительстве, относительно содержания ^{222}Rn и ^{220}Rn по данным МКРЗ приведена в табл. 1.10 [172].

Как известно, основными факторами, определяющими объёмную активность радона, являются плотность потока радона, характеристики помещения и кратность воздухообмена [183]. Плотность потока радона зависит от содержания радия и коэффициента эманирования строительного материала. Исследования [202] большой группы различных видов строительных материалов, промышленных отходов и материалов на их основе показали, что η меняется в очень широких пределах: от менее 0,02 для силикатного стекла, до 0,71 – для гипсобетона. Низкое значение η получено для портландцемента – 0,02-0,03. Это связано с тем, что в портландцементе на поверхности многих кристаллов алита и белита или их осколков имеются "приросты" частиц промежуточной фазы, в состав которых входит клинкерное стекло. А для стекла и материалов, содержащих стеклофазу в своём составе, определены низкие значения η .

**Содержание радионуклидов ^{226}Ra и ^{232}Th в отходах промышленности
(средние значения и диапазон варьирования) [172]**

| Тип отходов | Удельная активность $C_{уд.}$, Бк/кг | | Коэффициент эманирования η | Эффективная удельная активность $C_{уд.} \cdot \eta$, Бк/кг | |
|------------------------------|--|-------------------|------------------------------------|---|----------------------|
| | ^{226}Ra | ^{232}Th | | ^{226}Ra | ^{232}Th |
| ТЭС | | | | | |
| Зола | 82 (50-122) | 65 (40-102) | 0,008 (0,001-0,024) | 0,66 (0,05-2,9) | 0,52 (0,04-2,45) |
| Шлак | 74 (48-95) | 62 (44-93) | 0,009 (0,001-0,013) | 0,67 (0,048-1,23) | 0,56 (0,044-1,2) |
| Черная и цветная металлургия | | | | | |
| Доменный шлак | 89 (15-25) | 38 (8-91) | 0,011 (0,001-0,017) | 0,97 (0,015-3,65) | 0,42 (0,008-1,55) |
| Конверторный шлак | 20 (12-29) | 6 (4-7) | 0,009 (0,001-0,015) | 0,18 (0,012-0,44) | 0,054 (0,004-0,1) |
| Шлак цветной металлургии | 23 (3-34) | 25 (5-134) | 0,012 (0,001-0,019) | 0,28 (0,003-0,65) | 0,3 (0,005-2,55) |
| Химическая промышленность | | | | | |
| Шлак фосфорный | 192 (90-226) | 17 (4-20) | 0,012 (0,001-0,018) | 2,3 (0,09-4,07) | 0,2 (0,004-0,36) |
| Фосфогипс | 20 (5-70) | 29 (7-56) | 0,012 (0,001-0,019) | 0,24 (0,005-1,33) | 0,35 (0,007-1,07) |
| Хвосты ГОК | 23 (4-24) | 8 (5-41) | 0,17 (0,074-0,31) | 3,91 (0,52-7,2) | 1,36 (0,37-12,3) |

В работе [203] приводятся результаты определения плотности потока радона с поверхности различных видов строительных материалов и конструкций. Установлено, что максимальное значение плотности потока радона имеет силикатный кирпич, а минимальное – керамический. Наличие слоя краски на поверхности строительных материалов позволяет снизить плотность потока радона более чем в 7 раз.

Широкий диапазон разброса активности ЕРН свидетельствует о возможности управления таким параметром качества, как радиоактивность строительных материалов путем нормирования содержания сырья в материалах, использования сырья с низким содержанием радионуклидов и ограничения применения строительных материалов и изделий с повышенной радиоактивностью.

1.7 Выводы

– Обобщен опыт использования доменных шлаков, топливных золошлаковых отходов и отходов угледобычи в качестве техногенных материалов при производстве вяжущих веществ, бетонов, в дорожном строительстве и т.д. Отмечено малое количество публикаций по оценке увеличения радиоактивности строительных материалов на основе промышленных отходов и, соответственно, доз облучения населения как важного критерия экологической безопасности человека.

– Проанализированы данные по химическому и минералогическому составу промышленных отходов. В литературных источниках отсутствуют сведения о различиях в химическом и минералогическом составе гранулометрических фракций техногенных материалов, что важно с позиций выбора конкретной фракции для эффективной её утилизации.

– Суммированы данные по использованию промышленных отходов в качестве сорбентов загрязняющих веществ минерального и органического происхождения при очистке сточных вод. Показана возможность использования металлургических шлаков в сорбционных технологиях.

– Литературные данные о радиоактивности промышленных отходов ограничены. Приводятся средние эффективные удельные активности представительных проб доменных шлаков и зол различного происхождения. Недостаточны сведения о радиоактивности отвальных пород терриконов угольных шахт и гранулометрических фракций шлаков. Показана необходимость определения корреляции радиоактивности фракций шлаков и их химического состава, поскольку непостоянство состава отходов создает определенные трудности при их вторичном использовании.

– Накопление банка минералогических и петрографических данных и информации по радиоактивности отходов производства может способствовать улучшению качества и совершенствованию технологии производства вяжущих материалов, созданию новых материалов, повышению эффективности их применения в строительстве и обеспечению экологической безопасности.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА, СОРБЦИОННЫХ И ГИДРАВЛИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

2.1 Обоснование выбора направления, объекта и предмета исследований

Целью работы являлось решение экологических проблем регионов с высоким уровнем накопления твердых промышленных отходов за счет выявления их полезных свойств и дальнейшей утилизации в качестве технических материалов.

Задачи исследования:

- определение элементного, оксидного и минералогического составов гранулометрических фракций отвальных доменных шлаков, шлаков производства ферросплавов, топливных зол и шлаков, отвальных терриконных пород. Проведение сравнительного анализа составов промышленных отходов, компонентов кондиционного сырья производства вяжущих веществ и цементного клинкера;
- выявление качественных и количественных факторов, определяющих степень химической активности минералов техногенного сырья. Оценка гидравлической и сорбционной активности гранулометрических фракций промышленных отходов;
- определение морфологических особенностей поверхности шлаковых частиц различных фракций и установление взаимосвязи между степенью разрыхления поверхности и сорбционной активностью частиц;
- классифицирование промышленных отходов по радиационной опасности. Выявление корреляции между химическим и радионуклидным составом отдельных гранулометрических фракций исследуемых отходов;
- определение направлений использования промышленных отходов в производстве вяжущих материалов;
- разработка способов комплексной переработки радиационно-безопасных отходов в качестве технических материалов;
- изучение кинетических характеристик процесса сорбции органических соединений шлаковым сорбентом на основе диопсида и количественное описание процесса сорбции;

– выяснение условий активации шлаков с увеличением скорости сорбции и сорбционной активности; исследование процессов десорбции сорбатов из шлаков;

– развитие теоретических основ и прикладного направления по обеспечению радиационной безопасности при использовании техногенного сырья в производстве строительных материалов.

Объектами исследования являлись компоненты техногенно измененного радиационного фона: отвальные доменные шлаки, шлаки производства ферроникелевых сплавов, топливные золы и шлаки, отходы угледобычи.

2.2 Обоснование экспериментальных методов исследования

Для определения направления вторичного использования промышленных отходов необходимо изучить их химический состав и технически полезные свойства. Нами предложена методика определения полезных свойств промышленных отходов с целью их утилизации в качестве технических материалов [204]. Скорректированная оптимальная методика оптимизирует последовательность, повышает эффективность и полноту проведения научных исследований по выявлению необходимых качеств отходов. Основные последовательные стадии методики, возможные рекомендации по их результатам и перспективы дальнейших исследований представлены на схеме (рис. А.1. Приложения).

Выбор методов исследования основан на необходимости изучения минералогического, элементного, оксидного и радионуклидного составов твердых промышленных отходов, структуры их поверхности, сорбционной и гидравлической активности, поведения минералов при нагревании. Методами исследования являлись рентгенофазовый, гамма-спектрометрический, электронно-зондовый микроанализ, химический, атомно-абсорбционный, петрографический, титриметрический, спектрофотометрический, капиллярного электрофореза, а также дериватографический анализ.

Представительные пробы исследованных промышленных отходов отбиралась в соответствии с правилами, изложенными в рекомендациях [205]. Рассеивание на гранулометрические фракции проводилось с помощью набора сит.

2.3 Результаты анализа минералогического состава образцов промышленных отходов

2.3.1 Гранулометрические фракции исследованных промышленных отходов. При рассеивании представительной пробы отвального доменного шлака ОАО «Запорожсталь» выделены фракции, мм: > 20, 10-20, 5-10, 2,5-5, 1,25-2,5, 0,63-1,25, < 0,63. Гранулометрический состав отвального доменного шлака представлен на рис. 2.1.

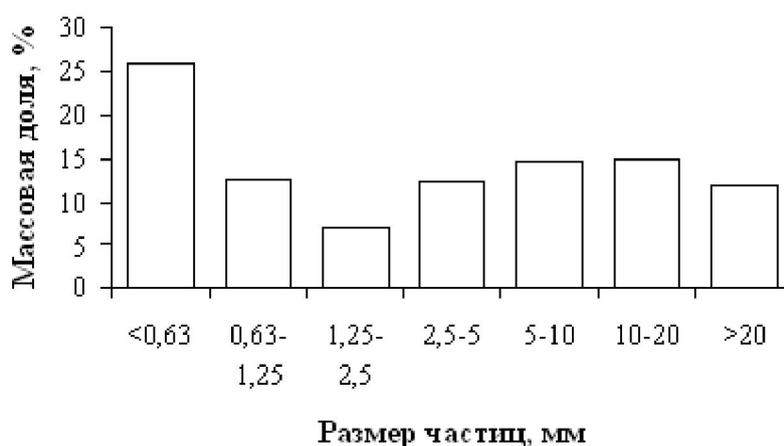


Рис. 2.1. Гранулометрический состав отвального доменного шлака ОАО «Запорожсталь»

Среди шлаков производства ферроникелевых сплавов изучены шлаки Побужского ферроникелевого комбината (ПФНК) и Никопольского завода ферросплавов (НЗФ). Предварительное измельчение шлака до гранулометрических фракций, мм: < 2,5 (измельченный шлак); 10-20 (мелкая фракция); > 40 (крупная фракция) проведено с помощью комплексного дробления и измельчения с применением нескольких видов дробилок: ударением камня друг о друга в щековой (конусной) дробилке, затем перетирание и измельчение в валковой дробилке.

Из топливных отходов нами были исследованы золошлаковые отходы Славянской ТЭС (Донецкая область), Змиевской ГРЭС и Эсхаровской ГРЭС-2 (Харьковская область).

Для золошлаковой пробы Славянской ТЭС выделены фракции, мм: 10-20, 5-10, < 5. Поскольку золы полидисперсны, а максимальный размер зольных частиц ограничен 0,2 мм [59], то все зольные частицы

переходят в мелкую фракцию (< 5 мм), две других фракции включают шлаковые частицы.

В работах [206, 207] изучены отвальные горелые породы шахты «Ольховатская» Донецкой области. Гранулометрический состав горелой породы (рис. 2.2) представлен фракциями, мм: > 20 , 10-20, 5-10, 2,5-5, 1,25-2,5, 0,63-1,25, $< 0,63$. Большой вклад крупной фракции свидетельствует о том, что исходные пустые породы были прочные и твердые, поэтому материал не подвергся естественному измельчению в результате обжига, сползания по склону террикона и сжатия вышележащими слоями [79].

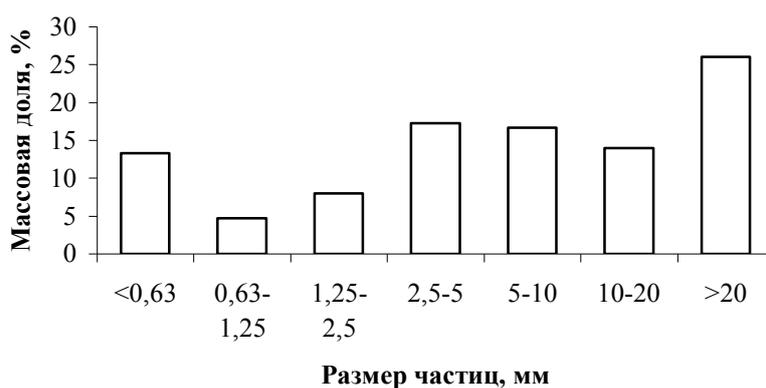


Рис. 2.2. Гранулометрический состав горелой породы террикона шахты «Ольховатская» [206]

Из негорелых пород терриконов исследованы отвальные породы шахт «Хмельницкая» и им. Я.М. Свердлова Луганской области [208].

2.3.2 Методы изучения состава кристаллической компоненты шлака. Минералогический состав кристаллической части образцов определен с помощью рентгенофазового анализа [209], выполненного на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении с графитовым монохроматором для всех образцов отходов и с никелевым фильтром – для образцов шлаков НЗФ. Использовано примерно по $0,5$ см³ каждого образца. Указанный объем образцов тщательно растирали и перемешивали в алундовой ступке на протяжении 20 мин., после чего полученный порошок помещали в стеклянную кювету с рабочим объемом $2 \times 1 \times 0,1$ см³ для регистрации дифрактограмм. Полнопрофильные дифрактограммы измерены в интервале углов $5^\circ < 2\theta < (110-120^\circ)$ с шагом $0,02^\circ$ и временем на-

копления 30 с. в каждой точке для образцов отвального доменного шлака, шлаков ферросплавов и 15 с. – для образцов золошлака Славянской ТЭС и образцов отвальных пород угледобычи. Первичный поиск фаз выполнен по картотеке PDF-1 [210], после чего проведен расчёт рентгенограмм по методу Ритвельда с использованием программы FullProf [211].

Расчет по методу Ритвельда проводился с уточнением параметров решётки и параметров, описывающих профиль рентгеновских линий. Для учета инструментальной функции профиля использована рентгенограмма гексаборида лантана, полученная в идентичных условиях, что необходимо для расчета микроструктурных характеристик уточняемых фаз (средний размер кристаллитов и наличие микродеформаций).

Рентгенографическое исследование образцов Змиевской ГРЭС выполнено по геометрической схеме Брэгга-Брентано в интервале углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$. Основные условия получения дифрактограмм: излучение $\text{CuK}\alpha$, изогнутый монохроматор из пиролитического графита на дифрагированном пучке, сканирование с шагом $0,02^\circ$, время накопления 10 с. в каждой точке, горизонтальная расходимость первичного пучка 1° , приемная щель $0,1^\circ$.

Петрографическое исследование кристаллической и аморфной компонент отвального доменного шлака [212] проводилось при помощи микроскопа МИН-8 и Nu-2E в проходящем свете в иммерсионных препаратах и прозрачных шлифах.

2.3.3 Результаты рентгенофазового анализа образцов отвального доменного шлака ОАО «Запорожсталь». Согласно полученным дифрактограммам образцов (рис. А.2) по результатам поиска в картотеке PDF-1 найдено 6 фаз, наличие которых подтверждено расчетами по методу Ритвельда: $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$) – ранкинит (структура приведена на рис. А.3 [213]), SiO_2 – кварц (рис. А.4 [214]), $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7$ ($2\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$) – геленит (рис. А.5 [215]), $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$ ($\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$) – бредигит (рис. А.6 [216]), $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ($2\text{CaO}\cdot \text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$) – окерманит (рис. А.7 [217]), CaSiO_3 ($\alpha\text{-}\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$) – псевдоволластонит (рис. А.8 [218]). Уточнения по методу Ритвельда привели к расчёту массовой доли каждой из указанных фаз в исследованных фракциях доменного шлака и среднему размеру кристаллитов каждой фазы, приведенных в табл. 2.1.

Петрографический анализ подтвердил наличие большинства фаз и дополнительно обнаружил еще несколько фаз. Сравнительный анализ минералогических составов отдельных фракций шлака, установленных двумя экспериментальными методами, представлен в табл. 2.1.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, представленным в работах [219-221], массовая доля минералов ранкинита $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ и окерманита $2\text{CaO}\cdot \text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ заметно уменьшается с увеличением размера отсеянных зёрен, содержание геленита $2\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ – несколько увеличивается, бредигит $\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ содержится, в основном, в крупной фракции. Содержание псевдо-волластонита $\alpha\text{-CaO}\cdot \text{SiO}_2$ экстремально зависит от размера частиц образцов. Максимум содержания данного минерала приходится на фракцию 2,5-5 мм. Две фазы: $2\text{CaO}\cdot \text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ и особенно $\alpha\text{-CaO}\cdot \text{SiO}_2$ являются дисперсными и вызывают заметное уширение соответствующих им линий на дифрактограммах.

2.3.4 Результаты петрографического исследования образцов отвального доменного шлака ОАО «Запорожсталь». Две фракции шлака $< 0,63$ мм и > 20 мм были исследованы с помощью петрографического анализа. В шлаковом стекле могут наблюдаться кристаллиты, которые становятся зародышами кристаллов минералов шлака. Основные результаты исследования изложены в работах [222, 223].

Проба фракции > 20 мм представлена обломками светло-серого цвета (в центральной части – более тёмные) размером до 2-4 см. Проба состоит преимущественно из кристаллических фаз. Различаются: псевдоволластонит, мелилиты, пироксены, $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$.

Таблица 2.1

Минералогический состав гранулометрических фракций отвального доменного шлака

| Фаза | Результаты рентгенофазового анализа | | | | | | Фаза | Результаты петрографического анализа | |
|--|-------------------------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|--|---|-------|
| | Фракция шлака, мм | | | | | | | Массовая доля (%) минералов во фракциях шлака, мм | |
| | < 0,63 | | 2,5-5,0 | | > 20 | | | < 0,63 | > 20 |
| | Массовая доля, % | Размер частиц, нм | Массовая доля, % | Размер частиц, нм | Массовая доля, % | Размер частиц, нм | | | |
| SiO ₂ | 6,01 | > 500 | 5,5 | 261 | 3,3 | 68 | SiO ₂ | 5-10 | - |
| α-2CaO·SiO ₂ бредигит | 5,3 | 57 | 8,6 | 81 | 27,2 | 73 | β-2CaO·SiO ₂ | 10-15 | 15-20 |
| 2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ геленит | 31,8 | > 500 | 33,8 | > 500 | 41,0 | 79 | Мелилиты: геленит + окерманит | 25-30 | 30-35 |
| 2CaO·MgO·2SiO ₂ окерманит | 6,9 | 126 | 4,6 | 118 | 3,4 | 125 | | | |
| α-CaO·SiO ₂ псевдоволластонит | 13,8 | 29 | 19,8 | 26 | 11,4 | 29 | α-CaO·SiO ₂ псевдоволластонит | 15-20 | 25-30 |
| 3CaO·2SiO ₂ ранкинит | 36,1 | 90 | 27,6 | 92 | 13,7 | 86 | Пироксены: CaO·MgO·2SiO ₂ диопсид + CaO·FeO·2SiO ₂ геденбергит | 5-10 | 5-10 |
| | | | | | | | CaCO ₃ кальцит | 10-15* | 2-3 |
| | | | | | | | CaS ольдгамит | 1-2 | 1-3 |
| | | | | | | | Стеклофаза | 10-15** | 10-15 |

Примечания: * – возможно, частично Ca(OH)₂.

** – возможно, частично плёнки гидросиликатов кальция.

Псевдоволластонит ($\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$) образует удлинённо-призматические кристаллы, иногда субпараллельные, иногда пересекающиеся. Длина кристаллов достигает 400 мкм, преобладает – 80-240 мкм при ширине кристаллов 4-12 мкм, максимум 20 мкм (рис. 2.3).

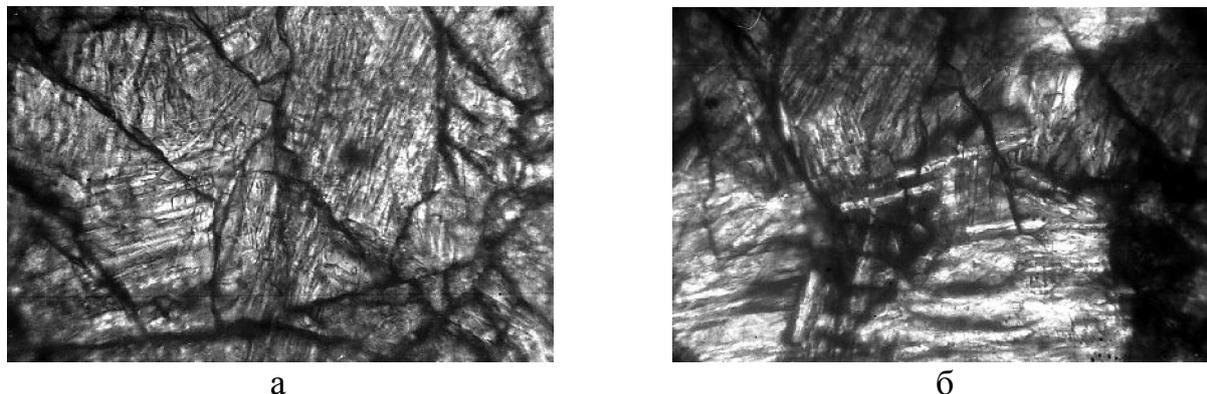


Рис. 2.3. Образец фракции > 20 мм отвального доменного шлака ОАО «Запорожсталь»: а – николи параллельные; б – николи скрещенные

$\beta\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2$ образует изометричные кристаллы размером 20-60 мкм, максимум 120 мкм.

Мелилиты (твёрдый раствор «Геленит $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ – окерманит $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ ») присутствуют в виде призматических кристаллов длиной до 200 мкм при ширине 8-40 мкм. Судя по величине среднего показателя преломления $N_{\text{ср.}} \sim 1,654 \pm 0,005$ мелилиты содержат примерно равное количество геленита и окерманита.

Пироксены (твёрдый раствор «Диопсид $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ – геденбергит $\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot 2\text{SiO}_2$ ») наблюдаются в виде призматических кристаллов зеленовато-буровой окраски (с плеохроизмом) до 20-40 мкм в длину. Диопсид и геденбергит относятся к группе пироксенов, не содержащих глинозема. Судя по значениям коэффициентов преломления, в твёрдом растворе содержится примерно равное количество диопсида и геденбергита. На рис. 2.3 отчетливо видны удлинённо-призматические кристаллы псевдоволластонита, мелилитов, пироксенов и $\beta\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2$.

Кристаллические фазы цементируются тончайшими плёнками стеклофазы. Сравнение показателя преломления стеклофазы $N \sim 1,600\text{-}1,630$ с таковым значением для стекла портландцементного клинкера $N = 1,71\text{-}1,90$ [224] показывает значительное их отличие. Кое-где в стекле наблюдаются выделения CaS в виде дендритных, скелетных форм размером от 4 до 20 мкм.

На поверхности обломков шлака в более светлых "корочках" до 1-3 мм шириной присутствует кальцит CaCO_3 в виде отдельных зёрен размером 4-12 мкм и агрегатов.

Проба фракции < 0,63 мм по составу и структуре похожа на пробу фракции > 20 мм, но отличается наличием обломков кварца и большим содержанием кальцита. Возможно, присутствует портландит – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в виде мелких (≤ 4 мкм) зёрен в тонкозернистых агрегатах совместно с кальцитом.

Результаты рентгенофазового и петрографического анализов показали сходство в обнаружении определенных минералов и их количественном вкладе (табл. 2.1). Двумя методами обнаружены кварц, двухкальциевый силикат, псевдоволластонит, мелилиты. Суммарное содержание трех первых минералов, определенное с использованием двух экспериментальных анализов, одного порядка.

Вместе с тем имеются и отличия в определении качественного минерального состава двумя методами. Рентгенофазовым методом в составе кристаллической фазы обнаружен ранкинит с достаточно высокой массовой долей. Петрографическим анализом дополнительно установлено присутствие пироксенов: диопсида и геденбергита, кальцита, ольдгамита и стеклофазы. Массовая доля стеклофазы равна 10-15 %, что укладывается в концентрационный интервал стекла портландцементного клинкера 3-25 % [224]. Двухкальциевый силикат обнаружен в виде различных модификаций. Химически активная α -модификация найдена при рентгенофазовом исследовании.

Количественные различия состоят в том, что массовая доля минералов согласно рентгенофазовому анализу определена только в кристаллической составляющей фракции, а петрографическим анализом – во всей фракции. Кварц SiO_2 не обнаружен в крупной фракции шлака с помощью петрографического анализа. Видимо он отсутствует в стеклофазе, поэтому суммарная массовая доля для фракции > 20 мм не может быть определена данным методом. По результатам рентгенофазового анализа массовый вклад SiO_2 уменьшается при увеличении размера частиц шлака. Для фракции > 20 мм он составляет всего 3,3 % (табл. 2.1). Общее содержание геленита и окерманита, определенное рентгенофазовым методом выше, чем в петрографическом анализе. В данном случае учтен 10-15 %-ый вклад стеклофазы. Это однозначно свидетельствует об отсутствии мелилитов в аморфной части фракций. Кроме того, имеются

расхождения в соотношениях геленита и окерманита, определенных двумя методами. Петрографический анализ показал примерно равное их количество, а рентгенофазовый анализ – существенное преобладание геленита.

2.3.5 Результаты рентгенофазового анализа образцов шлаков производства ферросплавов.

Образцы шлака Побужского ФНК производства сплава FeNi. Согласно результатам рентгенофазового анализа рентгенограммы измельченного (< 2,5 мм) и неизмельченного (> 40 мм) шлака ПФНК сходны (рис. А.9). Поиск по картотеке [210] показал, что наблюдается неплохое соответствие обеих рентгенограмм с несколькими стандартами – 38-466, $\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$ (Diopside aluminian), 11-654, $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ (Diopside), 41-1370, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (диопсид, обогащенный кальцием) и др. Указанные карточки соответствуют представителям широкого класса минералов, так называемых клинопироксенов, являющихся силикатами или алюмосиликатами. Попытка уточнения полученных рентгенограмм по методу Ритвельда с использованием структурной модели чистого диопсида [225] показала удовлетворительное соответствие между вычисленными и наблюдаемыми рентгенограммами, хотя некоторые линии на рентгенограммах под малыми углами имели почти нулевую интенсивность.

Структура диопсида показана на рис. 2.4. Силикатные тетраэдры объединяются в тройки, в которых ребро одного тетраэдра соединено с вершинами двух соседних тетраэдров. Тройки тетраэдров располагаются в промежутках между слоями, состоящими из магниевых октаэдров (более темные) и искаженных кальциевых восьмивершинников (светлые). Благодаря наличию в структуре катионных позиций с координацией 4, 6 и 8, в структурах типа диопсида возможно образование твёрдых растворов, содержащих другие катионы. Поэтому некоторые расхождения вычисленной и экспериментальной дифрактограмм могут быть обусловлены частичным замещением кальция, магния и кремния. Слоистая структура диопсида может предрасполагать к проявлению им сорбционных свойств.

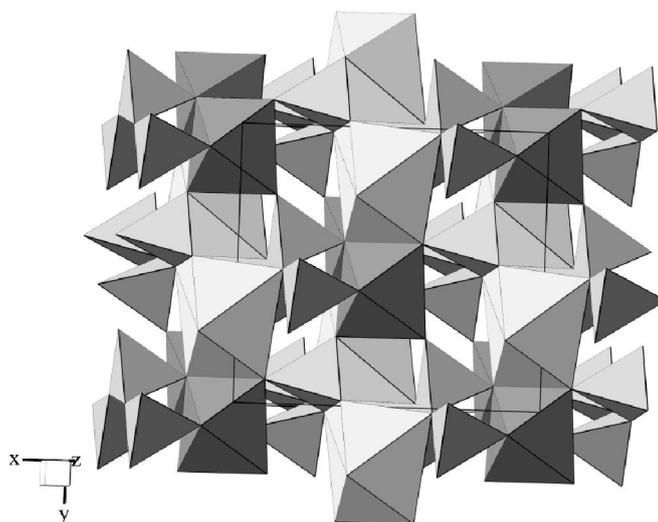


Рис. 2.4. Структура диопсида по данным [225] (моноклинный, пр. гр. $C2/c$; $a = 9,750 \text{ \AA}$; $b = 8,926 \text{ \AA}$; $c = 5,251 \text{ \AA}$; $\beta = 105,90^\circ$)

Рентгенофазовый анализ показал, что образцы шлака, сухой и вымоченный в воде в течение 1 месяца, подобны и содержат одну или несколько фаз со структурой диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. В вымоченном образце шлака расчётом по методу Ритвельда обнаружены незначительные количества кварца SiO_2 (рис. А.4), маргарита $\text{Ca}_{0,88}\text{Na}_{0,12}\text{Al}_2(\text{Si}_{2,12}\text{Al}_{1,88}\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ (рис. А.10 [226]), альбита $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (рис. А.11 [227]), иллита $\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3)$ (рис. А.12 [228]). Весовое содержание диопсидной фазы составляет 92,4 %, кварца – 3,1 %, маргарита – 1,8 %, иллита – 0,9 %, альбита – 1,9 %. Выраженный волнистый характер фона на обеих дифрактограммах позволяет предположить, что в образцах содержится аморфная фаза. Микроскопический анализ влажного образца перед растиранием выявил наличие нескольких типов частиц: примерно изометрических кристаллов темно-зеленого (основная масса) и красного цветов, а также бесцветных каплеобразных частиц. Последние, скорее всего, и являются аморфными.

Наличие кварца и альбита, видимо, обусловлено тем, что при длительном выдерживании в воде образца при недостаточном его измельчении происходит, в основном, не химическое взаимодействие с водой, а вымывание поверхностных дисперсных составляющих в раствор. В отличие от этого, маргарит и иллит могут образовываться при длительном воздействии воды на образец.

Для окончательного вывода о механизме взаимодействия шлаков с водой необходимо проведение эксперимента с высокодисперсными

образцами. Наблюдаемый размер частиц образца под микроскопом составлял примерно 20-50 мкм. Для очень прочной решетки диопсида проникновение воды внутрь кристалликов в таком случае затруднено, взаимодействуют с ней только поверхностные слои.

Элементный состав, определенный рентгеновским микроанализом, показал, что в образцах содержится кремний, алюминий, магний, железо, калий, натрий, марганец и некоторые другие элементы в незначительных количествах. Расхождения составов неизмельченного и измельченного образцов минимальны. В связи с этим в использованной для уточнения структурной модели диопсида неокислородные элементы объединены в группы, в каждой из которых элементы задавались с коэффициентами в соответствии с результатами элементного анализа. Так, в тетраэдрах, кроме кремния, задавался алюминий, в октаэдрических позициях задавались магний, титан, железо и марганец, а в восьмивершинниках – кальций, натрий и калий. Повторное уточнение по методу Ритвельда с использованием такой модели дало улучшение соответствия рассчитанных и экспериментальных дифрактограмм, его результаты показаны на рис. А.13. Рентгенограмма предварительно вымоченного в воде образца, в целом, мало отличается от таковой, полученной для исходного шлака. Незначительные различия наблюдаются в интенсивности линий по всему полю рентгенограммы (рис. А.13, в).

Следует отметить, что для некоторых линий все же наблюдаются заметные различия. Кроме того, некоторые линии при детальном рассмотрении оказываются дублетами с небольшим смещением. Такое несоответствие может быть обусловлено тем, что в действительности образцы содержат не одну, а 2-3 диопсидных фазы с очень близкими значениями параметров решетки и отличным от заданного распределением катионов по позициям. Однако, вследствие очень малых различий в параметрах решетки, уточнение такой системы как неоднородной практически невозможно. Анализ микроструктурных характеристик, полученных в результате уточнения, показал, что размерный эффект (то есть уменьшение размеров кристаллитов) в обоих образцах не наблюдается, но наблюдаются значительные микронарушения (деформации элементарных ячеек), которые практически всегда сопутствуют образованию твердых растворов.

Таким образом, оба образца подобны и содержат одну или несколько фаз со структурой диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, в каждой из кати-

онных позиций которых может содержаться несколько элементов. Кроме того, выраженный волнистый характер фона на обеих дифрактограммах позволяет предположить, что в образцах содержится заметное количество стекловидного материала.

Определение минералогического состава шлака позволяет классифицировать его по кислотно-основным свойствам с помощью показателей кислотности (К) и основности (О), которые, соответственно, равны отношениям сумм кислых и основных оксидов и наоборот:

$$K = \frac{SiO_2 + P_2O_5 + TiO_2 + B_2O_3}{CaO + MgO + FeO + MnO}; \quad O = \frac{CaO + MgO + FeO + MnO}{SiO_2 + P_2O_5 + TiO_2 + B_2O_3}.$$

Основной минерал шлака диопсид состава $CaMg(SiO_3)_2$ или $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ позволяет рассчитать химический состав шлака и показатели его кислотно-основных свойств. Результаты расчета представлены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Оксидный состав шлака ПФНК производства ферроникеля в соответствии с химической формулой основного минерала, показатели кислотности и основности

| Массовая доля оксидов, % | | | К | О |
|--------------------------|-----|------------------|------|------|
| CaO | MgO | SiO ₂ | | |
| 26 | 18 | 56 | 1,27 | 0,79 |

Согласно классификации В.В. Лапина [229] по величине показателя кислотности (1,0-1,5) шлак относится к средней группе, а по величине показателя основности (1,0-0,5) и содержанию SiO₂ (45-60 %) – к кислым шлакам. Оксидный состав шлака позволяет более точно рассчитать его кислотно-основные свойства (табл. 2.3). Амфотерный оксид Al₂O₃ в кислых шлаках проявляет себя как основной, что и учитывалось при расчётах.

Таблица 2.3

Оксидный состав шлака ферроникелевого производства ПФНК, показатели кислотности и основности

| Массовая доля оксидов, % | | | | | | | | | К | О |
|--------------------------|-----|------------------|------|--------------------------------|--------------------------------|-----|------------------|--------|------|------|
| CaO | MgO | SiO ₂ | FeO | Al ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ | MnO | TiO ₂ | другие | | |
| 12,5 | 9,0 | 50,0 | 14,0 | 7,0 | 1,5 | 0,9 | 0,4 | < 0,2 | 1,38 | 0,72 |

Точный расчет показателей К и О позволяет отнести шлак к кислым. Кристаллические фазы в кислых шлаках хорошо кристаллизуются, однако аморфная фаза может составлять 50 % по объему, что связано с первоначальной кислотностью расплава. С увеличением кислотности резко возрастает вязкость и снижается кристаллизационная способность силикатных расплавов [224]. Вязкокислые расплавы обычно затвердевают с образованием стекла. В рассматриваемом случае это подтверждалось рентгенограммами на рис. А.13 и микрофотографиями, полученными с помощью сканирующего электронного микроскопа, на которых хорошо видна стеклофаза и редкие поры на поверхности неизмельченного образца.

Образцы шлака ОАО НЗФ производства сплава FeSi. Поиск по картотеке PDF-1 показал соответствие фаз шлака НЗФ производства FeSi с несколькими стандартами для диопсида – 38-466, $\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$ (Diopside aluminian), 11-654, $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ (Diopside) и 41-1370, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (диопсид, обогащенный кальцием). Кроме того, зарегистрировано наличие фазы с отличной от диопсида структурой – титанит $\text{Ca}(\text{Ti}_{0,818}\text{Al}_{0,182})(\text{O}_{0,818}\text{F}_{0,182})(\text{SiO}_4)$ (карт. 31-305). Элементный анализ показал, что в образцах содержится кремний, алюминий, кальций, магний, калий, натрий, марганец, титан, кислород, фтор и сера. Поэтому для уточнения по методу Ритвельда были взяты структурные данные для диопсида и титанита [225, 230] с изоструктурным замещением атомов переходных металлов в октаэдрических позициях, щелочных металлов – в позициях кальция и атомов фтора в позициях кислорода, в соответствии с данными элементного анализа. Результаты уточнения по методу Ритвельда с использованием такой модели выявило удовлетворительное соответствие вычисленных и экспериментальных дифрактограмм, его результаты показаны на рис. А.14. Для некоторых линий диопсида наблюдаются заметные различия. Аналогично образцам шлака Побужского ФНК эти линии оказываются дублетами с небольшим смещением, что свидетельствует о наличии 2-3 диопсидных фазы с очень близкими значениями параметров решетки.

Найдено, что образец содержит 86 % диопсида и 13,7 % титанита [231]. Поскольку образец может содержать 2-3 диопсидные фазы, указанное весовое соотношение следует считать приблизительным. Анализ микроструктурных характеристик, полученных в результате уточнения, показал, что размерный эффект в обоих образцах не

наблюдается, но наблюдаются значительные микронарушения (деформации элементарных ячеек), особенно в диопсиде, которые практически всегда сопутствуют образованию твердых растворов. Структура титанита приведена на рис. А.15.

Таким образом, рентгенофазовый анализ показал, что образцы шлаков ПФНК (производство FeNi) и ОАО НЗФ (производство FeSi) содержат одну или несколько фаз со структурой диопсида и титанит. В каждой из катионных позиций фаз находится по несколько элементов. Кроме того, выраженный волнистый характер фона на дифрактограммах (рис. А.13; А.14) позволяет предположить, что в образцах содержится заметное количество стекловидного материала.

Образцы шлака ОАО НЗФ производства сплава FeMn. По данным картотеки PDF-1, в образцах шлака НЗФ производства FeMn возможно наличие фаз $Fe_4Mn_{77}Si_{19}$ (карт. 31-833), когенита Fe_3C (34-1, 35-772), карбида марганца Mn_5C_2 (14-176) и фосфида железа FeP (39-809). Однако для некоторых из этих фаз литературные данные по структуре плохо соответствуют карточкам из PDF-1 или отсутствуют, что затрудняет количественный расчет по методу Ритвельда. По данным этого расчета, состав образца следующий: $Fe_4Mn_{77}Si_{19}$ – 13 %, Fe_3C – 38 %, Mn_5C_2 – 41 %, Mn_7C_3 – 4 %, Mn_5SiC – 3,8 %. Нельзя исключить, что некоторые линии на рентгенограмме не соответствуют ни одной из указанных фаз, так как для них нет структурных данных или эти фазы не выделены в чистом виде. Использованные для уточнения по методу Ритвельда структурные данные взяты из работ [232-235]. Микронарушений и нанокристалличности фаз методом Ритвельда не выявлено.

Образцы шлака ОАО НЗФ производства сплава SiMn. По составу шлак НЗФ производства SiMn существенно отличается от образца шлака производства сплава FeMn. Основным его компонентом является сульфид железа FeS (troilite) [236] (карт. 37-477), весовое содержание которого 95 %. В образце присутствует также металлический свинец (карт. 4-686) 3,9 %, а также незначительное количество карбоната свинца (карт. 5-417) 0,8 %. Вместе с тем, интенсивность некоторых наблюдаемых линий недостаточно соответствует вычисленной, что может быть обусловлено изоморфными замещениями железа в структуре FeS, которые не удалось учесть при расчётах. Уточненные по методу Ритвельда дифрактограммы об-

разцов шлака производства сплавов FeMn и SiMn приведены на рис. А.16.

Для образцов шлаков производства сплавов FeMn и SiMn проведен дополнительный поиск возможных фаз – сульфидов, фосфидов, силицидов и других смешанных интерметаллидов и солей, в соответствии с данными элементного анализа, но никаких приемлемых фаз, кроме вышеуказанных, не найдено. Основным отличием составов шлаков производства FeMn и SiMn от общеизвестных составов шлаков производства ферросплавов является отсутствие оксидов элементов.

2.3.6 Петрографическое и химическое спектральное исследование образцов шлака ПФНК производства сплава FeNi. Рентгенофазовый анализ показал наличие аморфной фазы в образцах шлаков ПФНК и НЗФ (производство FeSi). В связи с этим проведено петрографическое исследование образцов измельченного (до 5 мм) шлака ПФНК (производство FeNi) в виде иммерсионных препаратов в проходящем свете при помощи микроскопа МИН-8.

Исследованные обломки шлака темно-серого цвета неоднородны по составу и структуре. Различаются три основных вида обломков:

1. *Верхняя, быстро остывшая часть обломков* на 97-99 % состоит из стекла. Аморфная фаза изменяет окраску от слабо-зеленоватой, слабо-буроватой до густо-зеленоватой, буровато-зеленоватой и до темно-бурой. Показатель преломления стеклофазы N варьирует от 1,600 до 1,630. В стекле наблюдаются единичные выделения пироксенов до 20 мкм в длину. В некоторых участках стекла темно-бурой окраски наблюдается анизотропия, то есть присутствует кристаллизация, но кристаллы под оптическим микроскопом не различаются. Средний показатель преломления таких участков, суммарный для стекла и кристаллической фазы, $N_{\text{ср.}} \approx 1,670$ свидетельствует о возможном присутствии пироксенов. Местами различаются очень мелкие, «точечные» (≤ 4 мкм) выделения железистых шпинелидов.

2. *Средняя часть обломков* состоит из зеленовато-буроватого стекла $N \approx 1,600-1,630$ и кристаллизовавшихся в нем пироксенов. Диопсид и геденбергит образуют скелетные формы выделений в виде удлиненных призм длиной 8-20 мкм, максимум 40 мкм. Также в стекле наблюдаются мелкие (≤ 4 мкм) выделения зеленовато-бурых

железистых шпинелидов. Количество стекла в таких обломках составляет 50-70 %.

3. *Нижняя, медленно остывшая часть обломков* также состоит из стекла и кристаллических фаз. Различаются кристаллы пироксенов размером от 20-40 мкм до 160×20 мкм. Преобладают удлиненные призмы субпараллельные, либо беспорядочно ориентированные. Кристаллы от слабо-зеленоватых (почти бесцветных) до зеленоватых с плеохроизмом характеризуются величинами показателей преломления $N_p \approx 1,700 \pm 0,005$ и $N_g \approx 1,732 \pm 0,005$. Использование литературных данных [237] по величинам показателей преломления для диопсида ($N_p = 1,664$; $N_g = 1,694$) и геденбергита ($N_p = 1,739$; $N_g = 1,757$) позволяет сделать вывод о том, что кристаллы относятся к твердым растворам пироксенов $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ с примерно равным содержанием диопсидовой и геденбергитовой составляющей, то есть пироксен состава $\text{CaO} \cdot (\text{Mg,Fe})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$. Кристаллы пироксенов цементируются зеленоватой, буроватой стеклофазой. Содержание стеклофазы в таких обломках $\approx 20-30$ %, $N_{\text{стекла}} \approx 1,600-1,630$.

Также наблюдаются идиоморфные кристаллы железистых шпинелидов размером 4-12 мкм, максимум 20 мкм. Шпинелиды имеют окраску от зеленовато-бурой до темно-бурой, либо являются непрозрачными (магнитными). Состав шпинелидов варьирует от $(\text{Mg,Fe})\text{O} \cdot (\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ и $(\text{Fe, Mg})\text{O} \cdot (\text{Fe,Al})_2\text{O}_3$ до магнетита – $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

В результате петрографического исследования определен состав усредненной пробы, %:

| | |
|---------------------------------|-------------------|
| Пироксены (диопсид-геденбергит) | $\approx 40-50$ |
| Железистые шпинелиды | $\approx 10-20$ |
| Стеклофаза | $\approx 40-50$. |

Химический спектральный анализ подтвердил соответствие оксидного состава шлака ПФНК результатам рентгенофазового и петрографического исследований (табл. 2.4).

Таблица 2.4

Результаты химического спектрального анализа шлака ПФНК

| $\Delta m_{\text{прк}}$ | $\text{SiO}_2, \%$ | $\text{Al}_2\text{O}_3, \%$ | $\text{CaO}, \%$ | $\text{MgO}, \%$ |
|-------------------------|--------------------|-----------------------------|------------------|------------------|
| привес | 50,0 | 9,6 | 15,7 | 6,5 |

Поглотительная способность шлаков как сорбентов во многом определяется химическим составом и, в первую очередь, присутствием стеклофазы. По данным работы [238] абсорбционная емкость неактивированных доменных шлаков за 1 сутки варьирует от 1,6 до 4,8 %. Большое содержание аморфного состояния предрасполагает к проявлению шлаком ПФНК сорбционной активности.

2.3.7 Результаты рентгенофазового анализа образцов золошлаковых отходов. Полученные рентгенограммы фракций золошлаковых отходов Славянской ТЭС показали [239-241], что все три фракции состоят, в основном, из стекловидных материалов. Отсутствие кристаллической структуры делает невозможным детальный анализ фаз. На рис. А.17 видно, что на волнистом фоне рентгенограмм заметны отдельные линии. Они не идентичны на всех трех рентгенограммах, и на основании данных картотеки PDF-1 [210] можно предположить, что в этих стёклах содержится некоторое количество закристаллизовавшихся фаз. Для фракции с размером частиц < 5 мм это фазы кварца SiO_2 , маггемита Fe_2O_3 , не исключаются MgCl_2 и CaSO_4 , а также сложный алюмосиликат $(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Fe},\text{Mg},\text{Ti})_6(\text{SiAl})_6\text{O}_{20}$, который можно рассматривать как сплав нескольких стекол. Для фракции 5-10 мм найдены фазы корунда Al_2O_3 , двойного алюмината кальция $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, алюмосиликата магнезия $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$. Фракция 10-20 мм содержит фазы муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, силицида железа FeSi , NaFe_2O_3 , Al_2O_3 и Fe .

Фракции < 5 мм и 10-20 мм содержат соединения железа и само железо. Они обуславливают повышение плотности фракции и магнитную составляющую частиц. Оксиды железа являются плавнями для минеральной части, поэтому их присутствие приводит к укрупнению частиц. Еще одним свойством оксидов железа является значительное снижение гидравлической активности частиц расплава. Вместе с тем, они могут служить катализаторами реакций силикатообразования при использовании фракций золошлака в качестве активной добавки к цементу.

Отличительной чертой минерального состава кристаллической фазы фракции 5-10 мм является присутствие двойного алюмината кальция CA_2 . Данный минерал гидравлически активен, продукт его твердения проявляет повышенную устойчивость к действию многих агрессивных сред. Он является главным минеральным компонентом

глинозёмистого цемента. Однако, для того, чтобы решить вопрос об использовании фракции 5-10 мм как активной добавки в золопортландцементе необходимо знание не только качественного состава минералов, но и их количественного соотношения.

Минералогический состав золошлаковых отходов Змиевской ГРЭС несколько отличается от такового для Славянской ТЭС. Для золы характерно присутствие кварца SiO_2 , силлиманита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, трехкальциевого алюмината $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, маггемита и гематита Fe_2O_3 , не исключается графит. Зола уноса содержит кварц SiO_2 , кальциевый алюминат $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, трёхкальциевый алюминат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, не исключается маггемит Fe_2O_3 , фаза переменного состава $\text{Na}_{2x}\text{Ca}_{3-x}\text{Al}_2\text{O}_6$, стишовит SiO_2 и углерод. Состав зол Змиевской ГРЭС можно сравнить с составом фракции < 5 мм Славянской ТЭС, также включающей зольные частицы. Общим минералом является кварц и маггемит. Мелкая фракция Славянской ТЭС не содержит силлиманита и кальциевых алюминатов.

Шлак Змиевской ГРЭС содержит фазы SiC , $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, FeSi , Fe_3C , в следовых количествах допускается $\text{Fe}_8\text{Si}_2\text{C}$ и сплав (Fe, Si, C). Содержание кварца в образцах отходов Змиевской ГРЭС не превышает несколько массовых процентов, содержание остальных веществ в несколько раз меньше. Общей фазой со шлаком Славянской ТЭС является FeSi .

2.3.8 Результаты петрографического исследования образцов золошлаковых отходов Славянской ТЭС и шлака Эсхаровской ГРЭС-2, приведенные в табл. 2.5, подробно обсуждены в работах [240, 241].

Фракция < 5 мм золошлака Славянской ТЭС представляет собой тонкозернистый порошок тёмной (коричнево-серого) окраски. В нем различаются угловатые обломки изометричной и неправильной формы тёмно-серого, бурого (до чёрного) цвета со стеклянным блеском, размером до 3-5 мм.

Таблица 2.5

Результаты петрографического исследования фракций золошлаковых отходов Славянской ТЭС и шлака Эсхаровской ГРЭС-2, %

| Минералы, фазы | Фракции золошлака Славянской ТЭС | | | Шлак Эсхаровской ГРЭС-2 |
|---|-------------------------------------|---------|----------|-------------------------------|
| | < 5 мм | 5-10 мм | 10-20 мм | |
| Стеклофаза | 55-60 | 65-70 | 60-65 | 70-75 |
| Углистое вещество | 15 | следы | следы | следы |
| Муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ | 5-15 | 15-20 | 20-25 | 10-15 |
| Пироксены (силикаты Ca, Mg, Fe) | 2-3 | 3-5 | 2-4 | 2-3 |
| Магнетит Fe_3O_4 | 5-7 | 3-5 | 5-7 | 5-7 |
| Гематит Fe_2O_3 | до 1 | до 1 | до 1 | до 1 |
| Сульфиды Fe (FeS , FeS_2) | до 1 | до 1 | до 1 | до 1 |
| Кальцит CaCO_3 | 3-5 | 2-4 | 1-3 | 1-3 |
| Кварц SiO_2 | 2-3 | 1-2 | 1-3 | 1-3 |
| Кристобалит, метакристобалит SiO_2 | до 1 | до 1 | до 1 | до 1 |
| Полевые шпаты | следы | следы | следы | следы |
| Акцессорные минералы (рутил, циркон, турмалин) | 1 | до 1 | до 1 | до 1 |

Исследование под микроскопом иммерсионного препарата показало, что 30-50 % фракции составляют сферические образования размером от ≤ 2 до 365 мкм. Преобладающий размер 12-150 мкм. Часть сфер бесцветна, изотропна. Показатель светопреломления N изменяется от 1,48 до 1,52. Сферы состоят из силикатного стекла (основа SiO_2) переменного состава с небольшим количеством Al_2O_3 и щелочей. В отдельных сферах в стекле обнаружена кристаллизация игольчатого муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) длиной 20-40 мкм. Часть сфер имеет светложелтоватую и желтовато-зеленоватую окраску (до зеленовато-бурой и бурой). Изменение окраски до зеленовато-бурой сопровождается увеличением N от 1,52 до 1,64 и обусловлено увеличением в составе стеклофазы количества оксидов железа, кальция и магния. В отдельных окрашенных сферах наблюдается кристаллизация муллита и пироксенов в виде зеленоватых призм до 20 мкм в длину (рис. 2.5).

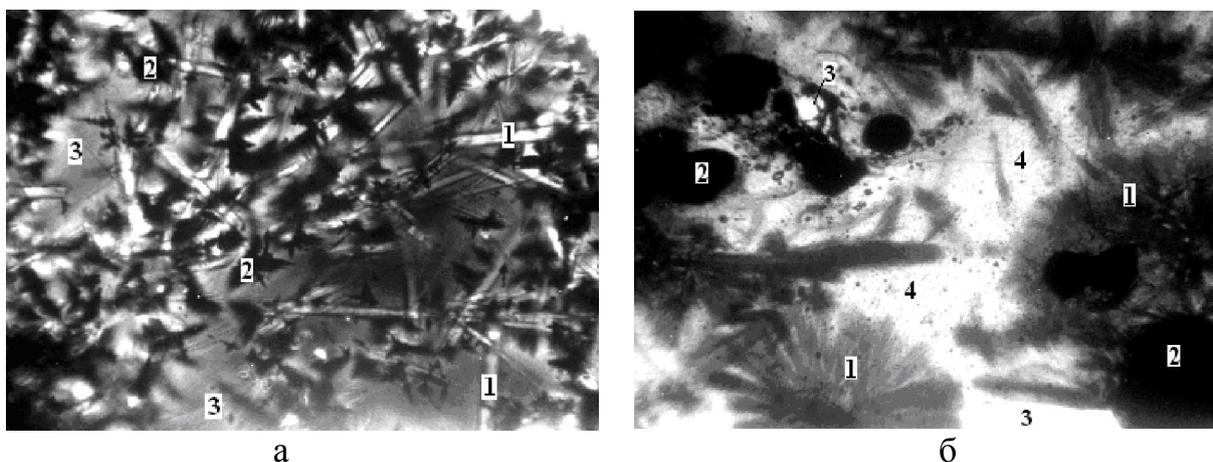


Рис. 2.5. Микрофотографии кристаллических включений в стеклофазе:
 а – участок стекла с кристаллизацией муллита и магнетита: 1 – игольчатые кристаллы муллита; 2 – дендритные выделения магнетита; 3 – стекло;
 б – кристаллизация пироксенов в стекле: 1 – пироксены; 2 – сферы магнетита или Fe; 3 – кварц; 4 – стекло

В небольшом количестве наблюдаются сферы тёмные, непрозрачные. Часть из них магнитна, что, вероятно, связано с увеличением содержания оксидов железа в составе минералов магнетита Fe_3O_4 , частично FeO и Fe , а также сульфидов железа FeS и FeS_2 . Единичные красновато-бурые сферы состоят из гематита Fe_2O_3 .

Кроме сферических образований наблюдаются угловатые обломки углеродистого (углистого) вещества размером 20-530 мкм. В небольшом количестве наблюдаются неправильной формы, угловатые, изометричные зёрна размером до 100 мкм: кварца, в каёмках и по трещинам – метакристобалита, магнетита, гематита, единичные зерна полевых шпатов, рутила TiO_2 , циркона $ZrO_2 \cdot SiO_2$, и бадделлита ZrO_2 и других аксессуарных минералов. Присутствует также кальцит $CaCO_3$ в виде отдельных зёрен размером до 80 мкм и тонкозернистых агрегатов размером до 80 мкм, состоящих из кристаллов размером до 4-20 мкм.

Фракция золошлака 5-10 мм Славянской ТЭС состоит из угловатых обломков изометричной и неправильной формы темно-серого и бурого (до чёрного) цвета со стеклянным блеском и матовых. Обломки размером 5-10 мм пористые, а более крупные обломки до 20×10 мм без пор. У отдельных обломков окраска желтовато-зеленоватая.

Исследование под микроскопом прозрачного шлифа (рис. А.18) показало, что основная масса пробы состоит из стеклофазы бесцветной ($N = 1,525-1,54$), желтовато-зеленоватой и буроватой ($N =$

1,54-1,55), в единичных обломках N – до 1,64. В некоторых бесцветных и окрашенных обломках в стекле наблюдается кристаллизация муллита с образованием удлинённых призм размером до 120 мкм, редко до 200 мкм. В единичных случаях отмечается кристаллизация кристобалита с образованием изометричных, слабоанизотропных кристаллов размером 4-12 мкм.

Стеклофаза является неоднородной. В окрашенном стекле наблюдаются волокнистые, радиально лучистые выделения пироксенов до 200 мкм в длину. Отмечены включения: кварца до 80 мкм размером в плёнках кристобалита; включения магнетита до 500 мкм; сферические включения, аналогичные описанным выше, размером 20-80 мкм, как бесцветные, так и окрашенные, вплоть до чёрных (магнетит). Сферы составляют около 10 %.

Обломки *фракции с диаметром частиц 10-20 мм Славянской ТЭС* похожи на обломки фракции 5-10 мм, но отличаются большим размером до 30×20 мм. Исследование под микроскопом прозрачного шлифа (рис. А.19) показывает, что основную массу пробы составляет стекло, иногда полосчатой структуры с полосами светлыми, желтоватыми, буроватыми и бурыми. Показатель светопреломления бесцветного стекла N от 1,525 до 1,54, бурого и зеленоватого от 1,54 до 1,55. По сравнению с фракцией 5-10 мм отмечается уменьшение количества окрашенного стекла.

В стекле наблюдается кристаллизация муллита с образованием иголок размером до 80 мкм, редко до 200×8 мкм; магнетита с образованием дендритов, скелетной формы выделений, сростков размером 12-40 мкм, иногда совместно с муллитом (рис. 2.5). На участках с кристаллизацией стекло светлее. В стекле наблюдаются включения кварца в плёнках метакристобалита размером 40-80 мкм, максимум до 100 мкм; сфер бесцветных и окрашенных до тёмных магнитных до 100 мкм размером. Количество сфер до 10 %.

Шлак Эсхаровской ГРЭС-2 представляет собой обломки черного цвета со стеклянным блеском [241]. Основная масса (шлиф рис. А.20) является стеклом от бесцветного ($N = 1,525-1,535$) до желтоватого, зеленовато-бурого и бурого ($N = 1,535-1,552$). По сравнению с исследованными крупными фракциями золошлака Славянской ТЭС наблюдается повышенное количество окрашенной стеклофазы. В стекле наблюдаются выделения: магнетита в виде дендритов или скелетных форм; редко скопления зёрен неправильной формы до 0,25

мм магнетита и единичные включения металлического железа округлой формы до 0,5-1 мм; игольчатых кристаллов муллита длиной до 100 мкм, часто совместно с выделениями магнетита; редко включения зёрен кварца размером до 80 мкм в плёнках метакристобалита, аксессуарных минералов, кальцита; включения сфер бесцветных и окрашенных до тёмных магнитных размером до 150 мкм (5-10 %).

Согласно классификации стекловидных компонентов, предложенной М. Кокубу [242], бесцветные стёкла с шарообразными частицами с показателем светопреломления N , равным 1,525-1,635, относится к стеклу *A*. В золах его содержание обычно составляет 3-50 %. Предположительно, его можно считать мелилитом ($C_2AS + C_2MS_2$) или геленитом (C_2AS) в стекловидной форме. В исследованных фракциях данное стекло является основным.

Увеличение N до 1,634-1,7 свидетельствует о повышении содержания минералов системы С-F-S. Данное стекло желтоватого цвета классифицируется как стекло *B*. Его содержание возрастает с увеличением в золе количества С, F и составляет 1-30 %. Значение $N = 1,64$ зарегистрировано для фракций < 5 мм и 5-10 мм (в виде единичных обломков). В основном изменение цвета стекла до оттенков, характерных стеклу *B*, не сопровождалось существенным увеличением N , которое указывает на низкое содержание минералов системы С-F-S. Косвенно это подтверждают данные табл. 2.5.

Стекло *C* – бурое и темно-бурое с высокими показателями $N = 1,7-1,734$ [242], содержится в золах в небольших количествах. В исследованных фракциях регистрировались стекла бурого цвета, но с меньшими значениями N .

Стекло *D* – черного цвета с металлическим блеском содержит в основном магнетит в стекловидной форме. Обладает магнитными свойствами и характеризуется высокими значениями N . Его количество составляет 0,5-8 %. Во всех исследованных фракциях отмечалось присутствие магнитных частиц темного цвета.

Среди исследованных образцов наивысшее содержание стеклофазы установлено для шлака Эсхаровской ГРЭС-2, что свидетельствует о его высокой потенциальной способности к гидратации.

2.3.9 Результаты рентгенофазового анализа образцов отходов угледобычи.

Образцы горелой породы шахты «Ольховатская». Согласно полученным дифрактограммам образцов (рис. А.21 Приложения) по результатам поиска в картотеке PDF-1 найдено 5 фаз, наличие которых подтверждено расчётами по методу Ритвельда: SiO_2 – кварц (рис. А.4), $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – брушит (рис. А.22 [243]), Fe_2O_3 – гематит (рис. А.23 [244]), $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ($0,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$) – альбит (рис. А.11), $\text{KAl}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3$ ($0,5\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$) – иллит (рис. А.12). Можно предположить, что брушит и иллит в чистом виде не содержится в угольной породе, а образуется в результате взаимодействия продуктов сгорания породы в терриконе с атмосферными осадками. Экспериментальные данные по содержанию минералов в образцах горелой породы, приведенные в табл. 2.6, обсуждены в работах [206, 207].

Основными минеральными компонентами исследованных образцов являются кварц и гидроксоалюмосиликат калия, содержание которых больше в крупных фракциях, чем в мелкой. Незначительные количества гидрофосфата кальция и алюмосиликата натрия содержатся преимущественно в мелких фракциях, причем последняя фаза отсутствует в крупной фракции.

Таблица 2.6

Результаты рентгенофазового анализа образцов горелой породы шахты «Ольховатская»

| Фаза | Фракция горелой породы | | | | | |
|--|------------------------|---------------------------|------------------|---------------------------|------------------|---------------------------|
| | <0,63 мм | | 2,5-5 мм | | >20 мм | |
| | Массовая доля, % | Средний размер частиц, нм | Массовая доля, % | Средний размер частиц, нм | Массовая доля, % | Средний размер частиц, нм |
| SiO_2 | 33,7 | 97 | 39,5 | 86 | 46,5 | 100 |
| $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 10,3 | > 500 | 0,55 | > 500 | 4,36 | > 500 |
| Fe_2O_3 | 7,79 | 66 | 6,50 | 105 | 2,96 | 114 |
| $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ | 8,8 | 58 | 2,3 | 20 | – | – |
| $\text{KAl}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3$ | 39,4 | 25 | 51,1 | 25 | 46,1 | 25 |

Положительной чертой при оценке горелых пород с позиций их использования в качестве заполнителей бетонов и растворов является

отсутствие несгоревшего угля и колчеданов (пирита и маркизита). Данные примеси обладают высоким водопоглощением, большим капиллярным всасыванием, гидрофильным характером поверхности и способностью вступать в реакции с кислородом и водой, что приводит к изменениям в объеме отвердевшего изделия [79].

По наличию определенных фаз можно приблизительно определить температуру обжига горелой породы. Отсутствие метакаолинита $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и силлиманита $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ может свидетельствовать о том, что температура обжига больше $600\text{ }^\circ\text{C}$. При таких температурах практически невозможно существование аморфных оксидов. Отсутствие же углистых примесей позволяет предположить, что температура обжига достигала $900\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$ [79]. Более точные сведения о степени самообжига необходимо получить по данным водопоглощения образцов. Нормальным самообжигом следует считать такой, при котором водопоглощение горелой породы изменяется в пределах $5\text{-}10\%$, и повышенным – при водопоглощении черепка менее 5% . В рассматриваемом случае водопоглощение согласно ГОСТ 12730.3-78 составляло $3,24\%$.

Образцы негорелых пород терриконов шахт им. Я.М. Свердлова и «Хмельницкая». В работах [208, 245] нами показано, что в результате присутствия в породе террикона шахты им. Я.М. Свердлова значительного количества угля на рентгенограммах терриконных пород заметен волнистый фон (рис. А.24 а, А.25), отсутствующий на рентгенограмме прокаленного шлака (рис. А.24 б). Отчетливый волнистый фон на рентгенограмме крупной фракции терриконной породы (рис. А.25 б) может быть связан с присутствием аморфной фазы.

В кристаллической части отвальных пород по результатам поиска в картотеке PDF-1 было найдено несколько минералов: кварц SiO_2 ; клинохлор $(Mg,Fe)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$ (хлорит) (рис. А.26 [246]); мусковит $K_{0,94}Na_{0,06}Al_{1,83}Fe_{0,17}Mg_{0,03}(Al_{0,91}Si_{3,09}O_{10})(OH)_{1,65}O_{0,12}F_{0,23}$ (слюда) (рис. А.27 [247]) и гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (рис. А.28 [248]). Массовое содержание фаз в образцах и средний размер кристаллитов приведены в табл. 2.7.

Результаты рентгенофазового анализа образцов негорелых терриконных пород

| Фазы | Шахта «Хмельницкая» | | | | Терриконная порода шахты им. Я.М. Свердлова | | | |
|-----------|------------------------------|------------|------------------------------|------------|---|------------|---------------------------|------------|
| | Образец 1 терриконная порода | | Образец 2 прокаленная порода | | Образец 3 фракция < 5 мм | | Образец 4 фракция > 20 мм | |
| | массовая доля, % | размер, нм | массовая доля, % | размер, нм | массовая доля, % | размер, нм | массовая доля, % | размер, нм |
| Кварц | 44,1 | > 200 | 73,5 | 140 | 40,3 | 140 | 7,7 | 120 |
| Клинохлор | 10,2 | 38 | – | – | 11,1 | 47 | 17,4 | 48 |
| Мусковит | 45,7 | 32 | 21,2 | 35 | 48 | 45 | 74,9 | 25 |
| Гематит | – | – | 5,3 | – | – | – | – | – |
| Гипс | – | – | – | – | 0,7 | – | – | – |

В кристаллической составляющей образцов по массе преобладает мусковит, затем – кварц и меньше всего – клинохлора. Клинохлор и мусковит относятся к глинистым минералам, которые могут использоваться в производстве портландцементного клинкера [249].

Структуры клинохлора и мусковита являются слоистыми сэндвичевого типа. Каждый "сэндвич" состоит из двух плоских слоев силикатных тетраэдров, между которыми расположен слой магниевых или алюминиевых октаэдров. Обе структуры содержат гидроксид-ионы в разных количествах. Такие соединения являются термически неустойчивыми и при нагревании отщепляют воду, что подтверждено разрушением обеих фаз при прокаливании терриконной породы шахты «Хмельницкая» (табл. 2.7). Как продукт разложения клинохлора и мусковита удалось определить только гематит (рис. А.23). Если при термолизе образовались силикаты или алюминаты калия и/или натрия, то они могут быть аморфными.

Изучаемая сопутствующая углю порода, скорее всего, относится к породам регионального метаморфизма, фации зеленых сланцев, охватывающей низкотемпературную область метаморфизма [250]. Так как слюда и хлорит одновременно присутствуют в породе, то можно предположить, что она относится к группе смешанослойных минералов, когда слюдяные и хлоритовые слои упорядоченно или нерегулярно чередуются. Чаще всего смешанослойные минералы являются тонкодисперсными структурами [251].

Еще одним путем образования клинохлора и мусковита может быть процесс гашения горячей терриконной породы атмосферными

осадками. Подтверждением этому служат зафиксированные на рентгенограмме (рис. А.24 а, А.25 а) уширения линий для данных минералов, что позволяет рассчитать средний размер частиц, составляющий соответственно 38 и 32 нм. В структуре указанных минералов отмечены заметные микронапряжения. Нанокристалличность фаз свидетельствует о том, что минералы не успели закристаллизоваться во времени. Под нанокристалличностью понимается значительное уменьшение размера кристаллитов по сравнению с обычными размерами 1500-2000 Å°.

Длительное пребывание породы в терриконе может привести к преобразованиям ее минералов. Процесс выветривания слоистых минералов заключается в их переходе в глинистые минералы. Мусковит в конечном итоге ступенчато превращается в иллиты (гидро-слюды), цеолиты и каолин [237]. Одной из причин выветривания является просачивание грунтовых вод. При контакте слюд с кислыми растворами калий замещается ионом H_3O^+ . Второй причиной выветривания может быть дождевая вода, всегда имеющая слабокислую реакцию (рН 5,7) при растворении CO_2 . С большой долей вероятности этот процесс может протекать в терриконах при кислых дождях, столь характерных для промышленной Луганской области. Обнаруженное в мусковите вытеснение фтора гидроксильными группами служит косвенным подтверждением началу процесса выветривания слюд. Так как иллиты характеризуются более высоким содержанием воды по сравнению с обычными слюдами и легче выделяют конституционную воду, то при нагревании породы должны наблюдаться соответствующие эндотермические эффекты. С целью выяснения данного обстоятельства был проведен дериватографический анализ.

2.3.10 Результаты дериватографического анализа породы террикона шахты «Хмельницкая». Изучение поведения вещества при нагревании осуществлялось с помощью дериватографического анализа. Термический анализ выполнен на дериватографе «МОМ 1500» со скоростью нагрева 10 °С/мин. образца массой 449 мг до конечной температуры 1000 °С. Проведена изотермическая выдержка при 1000 °С в течение 60 мин. в воздушной среде. Результаты дериватографического исследования обсуждены в работах [252, 253].

Полученная в ходе анализа дериватограмма отвальской породы шахты «Хмельницкая» приведена на рис. А.29.

На кривой теплового эффекта – dTa (рис. А.29) отмечаются пики, характерные для обнаруженных минералов. Для клинохлора при температуре 475 °С отмечен четкий эндотермический эффект, соответствующий выделению всей конституционной воды [237]. Характерная для клинохлора интенсивная эндотермическая реакция при 550-650 °С [237] несколько стёрта, как и экзотермический эффект при 820 °С [237], являющийся результатом взаимодействия в твердом состоянии активных аморфных окислов SiO_2 и MgO с образованием ортосиликата магния.

Согласно литературным данным на кривых нагревания мусковита должны наблюдаться два эндотермических эффекта: при температурах 860 °С [237, 254] (800-900 °С [255]) и 1200 °С [237] (или 1100 °С [254]). Первый эффект, обусловленный выделением структурной воды, отмечен на дериватограмме при 897 °С. Второй эффект, связанный с разрушением кристаллической решетки, в эксперименте не зафиксирован, так как нагревание проводили до 1000 °С. Согласно литературным данным при разложении мусковита путем нагревания на воздухе вплоть до 940-980 °С [249] или 1000 °С [255] не происходит значительных изменений в его структуре. На основе зёрен мусковита при температуре выше 1000 °С образуется гамма-модификация Al_2O_3 и в небольшом количестве шпинель, а при 1200 °С появляется альфа-модификация Al_2O_3 и лейцит.

Термическое поведение клинохлора и мусковита в большой степени зависит от степени измельчения образцов. Присутствие четкого эндоэффекта при 185 °С (рис. А.29) свидетельствует о высокой зернистости и даже землистости образцов, в том числе и мусковита [255].

Низкотемпературные эндотермические эффекты кривой теплового эффекта (рис. А.29) могут принадлежать только тем минералам, которые прочно связывают воду. Так, например, дегидратация иллитов проходит в несколько стадий, поэтому на кривой тепловых эффектов зарегистрировано несколько эндотермических эффектов в температурном интервале 100-400 °С.

В температурном интервале от 185 до 510 °С (рис. А.29) наблюдаются эндотермические эффекты, связанные с несколькими процессами. Во-первых, выделяются летучие вещества. Этому соот-

ветствует широкий эндотермический минимум, заканчивающийся при 400 °С. Во-вторых, в этом же температурном интервале удаляется вода иллитов, представленная ионами OH^- . Потеря ионов OH^- приводит лишь к незначительным нарушениям в кристаллической структуре иллитов, которая сохраняется до температур порядка 750 °С [255]. Два небольших эндотермических пика при 928 и 967 °С можно отнести к разрушению остаточной структуры кристаллической решетки иллита (850-950 °С [255]) с появлением уже в данном температурном интервале шпинели [249].

Экзотермический эффект при 670 °С связан со сгоранием углистого вещества, содержание которого в породе более 40 %.

Кривая потери массы – T_g (рис. А.29) отражает данные процессы. При дегидратации регистрируется постепенное уменьшение массы образца вплоть до 500 °С, с дальнейшим резким ее падением до 725 °С (процесс горения). При более высоких температурах уменьшение массы образца с ростом температуры замедляется. Таким образом, в результате проведения дериватографического анализа подтверждено начальное преобразование минералов породы в терриконе и показана способность углистой части породы к горению.

2.4 Результаты исследования химического элементного состава образцов промышленных отходов и морфологии поверхности частиц

2.4.1 Электронно-зондовый микроанализ. Химический элементный состав шлаков определен с помощью метода электронно-зондового микроанализа (EPMA) на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LV с системой микрорентгеновского анализа INCA [256, 257]. Отклонения в определении массовых долей элементов составляли 1,5-8,5 %. Локальность анализа по глубине около 5 мкм.

2.4.2 Результаты электронно-зондового исследования образцов отвального доменного шлака ОАО «Запорожсталь» подробно обсуждены в работах [220, 258]. Рентгеновские спектры фракций отвального шлака ОАО «Запорожсталь» приведены на рис. А.30 Приложения. Согласно им рассчитан химический элементный состав фракций шлака, приведенный в табл. 2.8. Этот состав отражает

общее содержание элементов в кристаллическом и аморфном состояниях веществ.

Таблица 2.8

Результаты электронно-зондового микроанализа фракций отвального доменного шлака ОАО «Запорожсталь»

| Элемент | Фракция доменного шлака | | |
|---------|-------------------------|----------|---------|
| | < 0,63 мм | 2,5-5 мм | > 20 мм |
| Si | 10,42 | 10,80 | 8,69 |
| Ca | 30,81 | 25,67 | 28,53 |
| Al | 1,65 | 1,87 | 1,10 |
| Fe | 0,92 | 0,66 | 0,18 |
| S | 2,12 | 2,04 | 2,64 |
| Mg | 0,84 | 0,97 | 0,72 |
| K | 0,53 | 0,57 | 0,33 |
| Na | 0,33 | 0,38 | – |
| Cu | 0,50 | – | – |
| Ti | 0,17 | 0,18 | 0,10 |
| Cl | – | – | 0,08 |
| O | 51,70 | 51,69 | 57,63 |

Результаты микрорентгеновского анализа хорошо коррелируют с результатами рентгенофазового анализа фракций шлака (табл. 2.1).

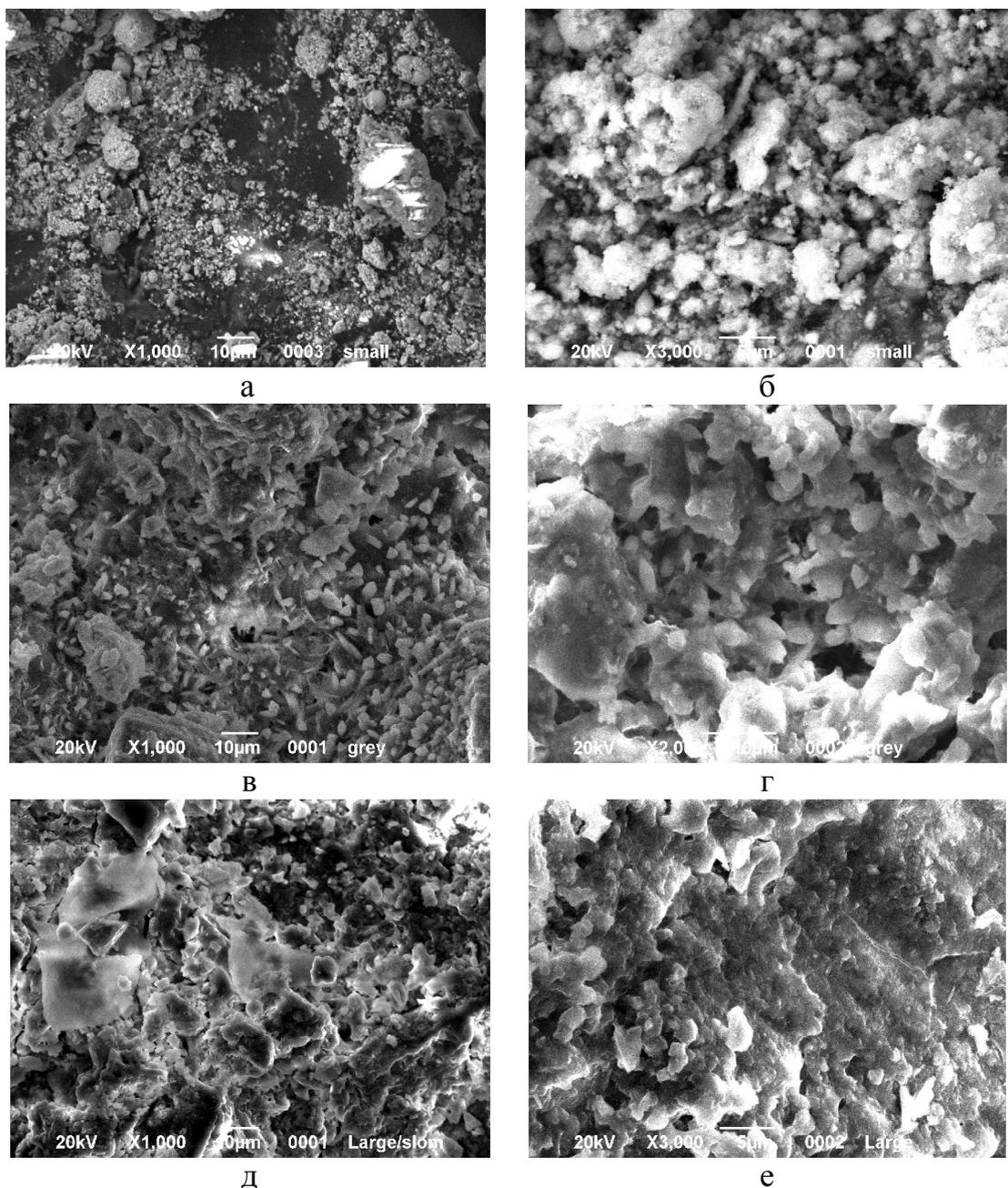


Рис. 2.6. Микрофотографии поверхности частиц отвального доменного шлака ОАО «Запорожсталь» разных фракций и увеличения: а, б – фракция $< 0,63$ мм; в, г – фракция 2,5-5 мм; д, е – фракция > 20 мм. Увеличение: а, в, д – 1000, г – 2000, б, е – 3000

Элементы калий, натрий, сера, хлор, медь и титан, не входящие в состав минералов, были зарегистрированы с помощью сканирующего электронного микроскопа, что дает основание для предположения об их сорбции поверхностью частиц минералов. Например, максимальное содержание калия, натрия и титана характерно для фракции 2,5-5 мм. Сорбционная активность поверхности частиц обычно определяется морфологическими особенностями их по-

верхности и возрастает при увеличении степени ее разрыхления. Микрофотографии поверхности зёрен доменного шлака (рис. 2.6) свидетельствуют, что поверхность частиц фракции $< 0,63$ мм отличается высокой степенью разрыхления. Для фракции 2,5-5 мм характерно присутствие игольчатых структур, характеризующихся высокой сорбционной способностью. Частицы же фракции > 20 мм имеют пластинчатое строение, при котором сорбция осуществляется в меньшей степени.

2.4.3 Расчёт массовой доли кристаллического и аморфного состояний отвального доменного шлака ОАО «Запорожсталь». Присутствие веществ в аморфном состоянии подтверждается выраженным волнистым фоном на рентгеновских дифрактограммах некоторых образцов шлаков. В связи с этим для фракций отвального доменного шлака ОАО «Запорожсталь» проведен расчет массовой доли кристаллического (a) и аморфного состояния вещества ($1-a$). Для расчёта использовали уравнение:

$$ax_1 + (1-a)x_2 = x_3, \quad (2.1)$$

где x_1 , x_2 , x_3 – соответственно массовая доля (%) SiO_2 в кристаллическом, аморфном состояниях и общее содержание SiO_2 согласно элементному анализу во фракциях шлака.

x_1 – определяется по данным минералогии (табл. 2.1);

x_2 – по данным петрографического анализа (табл. 2.1);

x_3 – по данным микрорентгеновского анализа (табл. 2.8).

Результаты расчёта массовой доли оксидов приведены в табл. 2.9 и 2.10. Результаты расчета среднего содержания кристаллического и аморфного состояний вещества приведены в табл. 2.11.

Таблица 2.9

Расчёт массовой доли SiO₂ согласно результатам рентгенофазового и микрорентгеновского анализа фракций шлака

| Оксид | Массовая доля оксидов (%) во фракциях шлака (мм) по результатам анализа | | | |
|--------------------------------|---|------|-----------------------------------|-------|
| | рентгенофазового | | микрорентгеновского (элементного) | |
| | < 0,63 | > 20 | < 0,63 | > 20 |
| SiO ₂ | 39,8 | 34,8 | 22,17 | 18,49 |
| CaO | 47,0 | 49,4 | 43,39 | 40,18 |
| Al ₂ O ₃ | 11,9 | 15,3 | 3,11 | 2,08 |
| Fe ₂ O ₃ | – | – | 1,31 | 0,26 |
| SO ₃ | – | – | 5,30 | 6,60 |
| MgO | 1,0 | 0,5 | 1,40 | 1,20 |
| K ₂ O | – | – | 0,64 | 0,40 |
| Na ₂ O | – | – | 0,45 | – |
| CuO | – | – | 0,63 | – |
| TiO ₂ | – | – | 0,28 | 0,17 |

Таблица 2.10

Расчёт массовой доли SiO₂ согласно результатам петрографического анализа

| Фаза | Массовая доля, % | Массовая доля SiO ₂ , % |
|--|------------------|------------------------------------|
| Na ₂ O·SiO ₂ стеклофаза | 10-15 % | 6,15 (4,92-7,38) |

Таблица 2.11

Результаты расчёта средней массовой доли кристаллического и аморфного состояния вещества

| Состояние вещества | Массовая доля (%) различных состояний вещества во фракциях шлака, мм | |
|--------------------|--|------------------|
| | < 0,63 | > 20 |
| кристаллическое | 47,6 (45,6-49,5) | 43,1 (40,5-45,4) |
| аморфное | 52,4 (50,5-54,4) | 56,9 (54,6-59,5) |

Шлак наполовину состоит из веществ в аморфном состоянии, что подтверждает возможность сорбции посторонних ионов и соединений за счет поглощения сорбционно-активной поверхностью шлака. В крупной фракции шлака массовый вклад аморфного состояния вещества немного выше. Массовая доля аморфного состояний

очень высока, если принять во внимание, что шлак является отвальным, то есть медленно охлажденным. Для сравнения можно привести данные [37] для варианта мокрой грануляции, когда доменный шлак охлаждается быстро и на 40-95 % затвердевает в стекло. В данной же работе показано, что в зависимости от скорости остывания и часть отвальных шлаков превращается в тяжелые стекловидные материалы, обладающие пониженной прочностью, но высокой гидравлической активностью.

Согласно [34] количественным показателем массового вклада аморфного состояния вещества в шлаках также служит модуль основности M_o

$$M_o = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$
. В шлаках с $M_o = 1$ может со-

держаться приблизительно 50-70 % кристаллитов, а высокоосновные шлаки с $M_o = 1,3$ вообще невозможно получить в стекловидном состоянии. Однако, для фракций шлака ОАО «Запорожсталь» $< 0,63$ и > 20 мм при $M_o > 1,3$ и соответственно равном 1,68 и 1,99, соединения шлака пребывают в аморфном состоянии. Таким образом, основность шлака – не главный фактор его остекловывания.

2.4.4 Результаты электронно-зондового микроанализа образцов шлаков производства ферросплавов. Элементный состав гранулометрических фракций Побужского ФНК практически идентичен друг другу и составу шлака ОАО НЗФ производства FeSi. В последнем случае наблюдаются отличия по завышенному содержанию S, Mn и F.

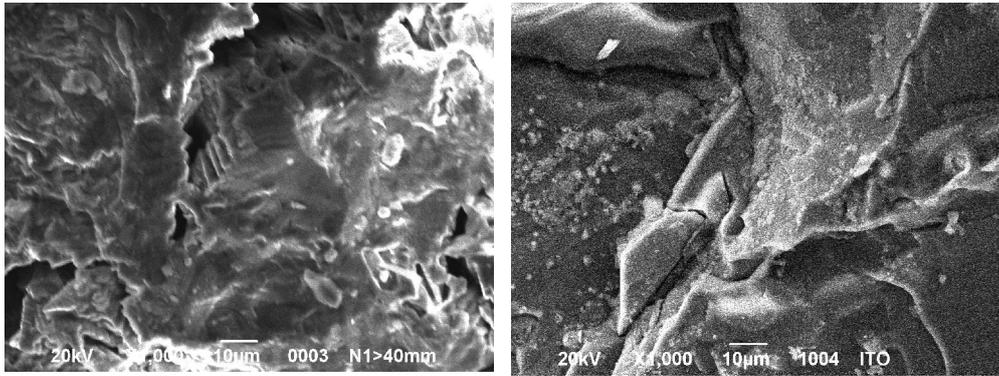
Шлаки ОАО НЗФ производства сплавов FeMn и SiMn по своему химическому элементному и минералогическому составу существенно отличаются от шлака Побужского ФНК и ОАО НЗФ производства сплава FeSi (табл. 2.12). Сравнение с литературными данными состава шлака ОАО НЗФ производства FeMn показало завышенное по сравнению с литературными данными [259] содержание Mn (5-75 % MnO) и отсутствие оксидов Mg, Al, Si, Ca, в то время как в среднем их содержание составляет, %: MgO 5-15; Al₂O₃ 5-40; SiO₂ 10-80; CaO 20-35 [260]. Преобладание карбидов Fe и Mn (сплав FeMn) и сульфида Fe (сплав SiMn), высокое содержание элементов Fe, Mn, S и Pb, присутствие элементов P, Sb и Sr, практическое отсутствие стеклофазы приводит к тому, что данные шлаки нельзя рассматривать как перспективные шлаковые сорбенты.

Элементный состав образцов шлака производства ПФНК и НЗФ

| Химический элемент | Массовая доля элемента, % | | | | |
|--------------------|------------------------------|----------|---|-------------------------------|-------|
| | Шлак Побужского ФНК, фракция | | Шлак Никопольского ЗФ производства сплава | | |
| | > 40 мм | < 2,5 мм | FeSi | FeMn без определения С и О | SiMn |
| O | 63,94 | 52,60 | 49,98 | – | – |
| Na | 0,57 | 0,00 | 0,66 | – | – |
| Mg | 3,50 | 3,15 | 4,10 | – | – |
| Al | 4,44 | 8,95 | 3,38 | – | 0,24 |
| Si | 17,28 | 18,01 | 18,72 | 0,43 | 0,31 |
| S | 0,07 | 0,10 | 0,31 | 0,27 | 16,72 |
| Cl | 0,06 | – | – | – | – |
| K | 0,18 | 0,24 | 1,54 | – | – |
| Ca | 6,38 | 8,76 | 10,10 | – | – |
| Ti | 0,11 | 0,15 | 0,21 | – | – |
| Cr | 0,23 | 0,65 | – | – | – |
| Mn | 0,19 | 0,40 | 9,10 | 82,72 | 0,54 |
| Fe | 3,05 | 7,00 | – | 15,90 | 73,06 |
| F | – | – | 1,89 | – | – |
| P | – | – | – | 0,68 | – |
| Pb | – | – | – | – | 7,69 |
| Sb | – | – | – | – | 1,07 |
| Sr | – | – | – | – | 0,37 |

Морфологические особенности поверхности шлака изучены при увеличении поверхности образцов в пределах 55-20000.

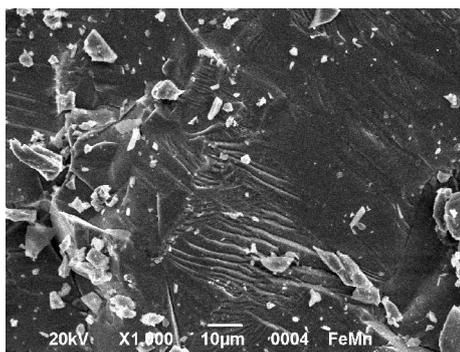
С помощью растровой электронной микроскопии показано присутствие стеклофазы и редких пор на поверхности образцов шлаков ПФНК и шлака НЗФ производства FeSi (рис. 2.7). Это так называемая структурообразующая пористость, для которой размер пор соизмерим с размерами минеральных индивидов. По данным работы [261] шлаки НЗФ производства FeSi имеют очень малую открытую пористость 0,51 %, поэтому их использование в качестве сорбентов не должно опираться на способность шлаков поглощать вещества только порами. Необходима предшествующая стадия активации, предусматривающая повышение сорбционной ёмкости.



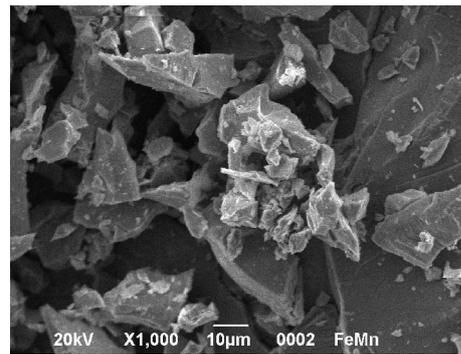
а

б

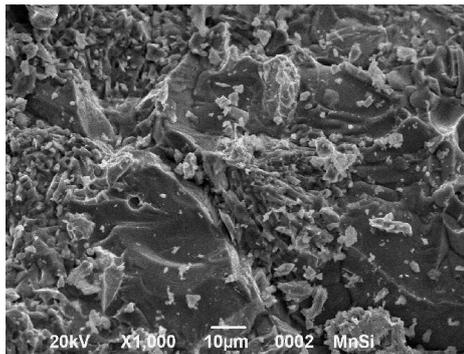
Рис. 2.7. Микрофотографии поверхности частиц: а – фракции шлака > 40 мкм Побужского ФНК; б – шлака ОАО НЗФ производства FeSi. Увеличение 1000



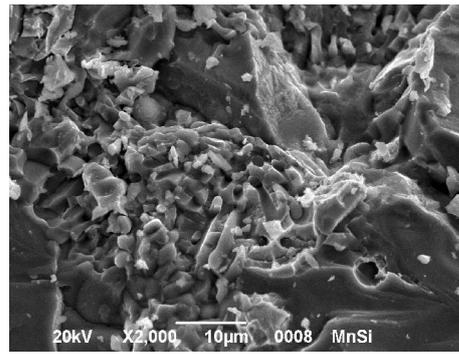
а



б



в



г

Рис. 2.8. Микрофотографии поверхности частиц шлаков ОАО НЗФ производства сплавов: а, б – FeMn; в, г – SiMn. Увеличение: (а-в) – 1000; г – 2000

Поверхности шлаковых частиц НЗФ производства сплавов SiMn и FeMn выглядят иначе (рис. 2.8), они практически непористые, монолитные с большим количеством осколочного материала.

Таким образом, сравнительный анализ элементного, оксидного и минералогического составов шлаков производства ферросплавов показал их существенное варьирование. С позиций использования

шлаков в качестве сорбентов для очистки вод рекомендованы шлаки с основным минералом диопсидом, не содержащие токсичных элементов и радиационно чистые. Присутствие стеклофазы прогнозирует проявление сорбционной активности шлаковых сорбентов.

2.4.5 Расчёт массовой доли кристаллического и аморфного состояний шлака ПФНК. Высокотемпературный процесс плавления сплавов и кристаллическое состояние вещества не предрасполагают к проявлению шлаком химической и сорбционной активности. Однако шлак характеризуется определенными сорбционными свойствами. Наличие сорбционных характеристик может объясняться как слоистой структурой минерала диопсида, так и присутствием аморфного состояния вещества. Последнее подтверждается выраженным волнистым фоном на рентгеновских дифрактограммах. Поэтому проведен расчет содержания аморфного состояния вещества в шлаке ПФНК во фракции < 2,5 мм по уравнению (2.1).

Результаты расчёта массовой доли оксидов в шлаке по данным минералогии, петрографического анализа и микрорентгеновского анализа приведены в табл. 2.13, 2.14 и 2.15 соответственно.

Таблица 2.13

Расчёт содержания оксидов элементов согласно результатам рентгенофазового анализа образцов шлака

| Минерал | Мас. доля минерала, % | Массовая доля оксидов, % | | | |
|---|-----------------------|--------------------------|-------|------------------|--------------------------------|
| | | CaO | MgO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ |
| Диопсид CaO·MgO·2SiO ₂ | 92,4 | 24,0 | 17,56 | 51,74 | – |
| Кварц SiO ₂ | 3,1 | – | – | 3,1 | – |
| Маргарит | 1,8 | – | – | – | – |
| Иллит 0,5K ₂ O·2Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·1,5H ₂ O | 0,9 | – | – | 0,27 | 0,46 |
| Альбит 0,5Na ₂ O·0,5Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂ | 1,9 | – | – | 1,31 | 0,36 |
| Суммарное содержание оксидов по всем минералам | – | 24,0 | 17,56 | 56,42 | 0,82 |

Таблица 2.14

Расчет содержания SiO₂ согласно результатам петрографического анализа

| Фаза | Массовая доля, % | Массовая доля SiO ₂ , % |
|--|------------------|------------------------------------|
| Na ₂ O·SiO ₂ стеклофаза | 40-50 % | 19,6-24,5 (среднее 22,0) |

**Расчет содержания оксидов элементов согласно элементному анализу
фракции шлака < 2,5 мм**

| Оксид | Массовая доля оксида, % |
|--------------------------------|-------------------------|
| CaO | 12,33 |
| MgO | 5,25 |
| SiO ₂ | 38,22 |
| Fe ₂ O ₃ | 10,0 |
| Al ₂ O ₃ | 16,87 |

Содержание кристаллического и аморфного состояний вещества диопсидового шлака составило:

кристаллическое 42,9-50,6 % (среднее 47 %);
аморфное 49,4-57,0 % (среднее 53 %).

Таким образом, шлак наполовину состоит из диопсида в аморфном состоянии, что предполагает основной механизм сорбции за счет поглощения сорбционно-активной поверхностью шлака органических красителей.

2.4.6 Результаты электронно-зондового исследования образцов золошлаковых отходов. Рентгеновские спектры фракций золошлака Славянской ТЭС приведены на рис. А.31 Приложения. Согласно им рассчитан химический элементный состав фракций золошлака, приведенный в табл. 2.16. Во фракцию < 5 мм входит углерод, в отличие от более крупных фракций шлака, которые не имеют органической компоненты. Дальше по убыванию: кремний, алюминий и железо. Так как большинство элементов присутствуют в виде оксидов, то содержание кислорода наибольшее.

**Результаты рентгеновского микроанализа золошлаковых отходов
Славянской ТЭС (массовая доля, %)**

| Элемент | Фракция с диаметром частиц, мм | | |
|---------|--------------------------------|-------|-------|
| | < 5 | 5-10 | 10-20 |
| C | 28,92 | 0,00 | 0,00 |
| O | 48,86 | 63,87 | 56,75 |
| Na | 0,43 | 0,96 | 0,79 |
| Mg | 0,45 | 1,27 | 0,94 |
| Al | 4,72 | 8,80 | 12,19 |
| Si | 9,46 | 17,70 | 19,96 |
| S | 0,27 | 0,10 | 0,35 |
| K | 1,18 | 1,37 | 2,26 |
| Ca | 1,40 | 2,10 | 1,34 |
| Ti | 0,28 | 0,23 | 0,48 |
| Fe | 3,92 | 3,59 | 4,94 |

В работах [239-241] нами показано, что преобладающей пространственной формой являются конгломераты сплавленных между собой по контактам агрегатов (рис. 2.9). Агрегаты образуются при сплавлении зёрен золы с поверхностью углеродистых частиц при высокой температуре. Агрегированные частицы содержатся в основном в крупных фракциях золы.

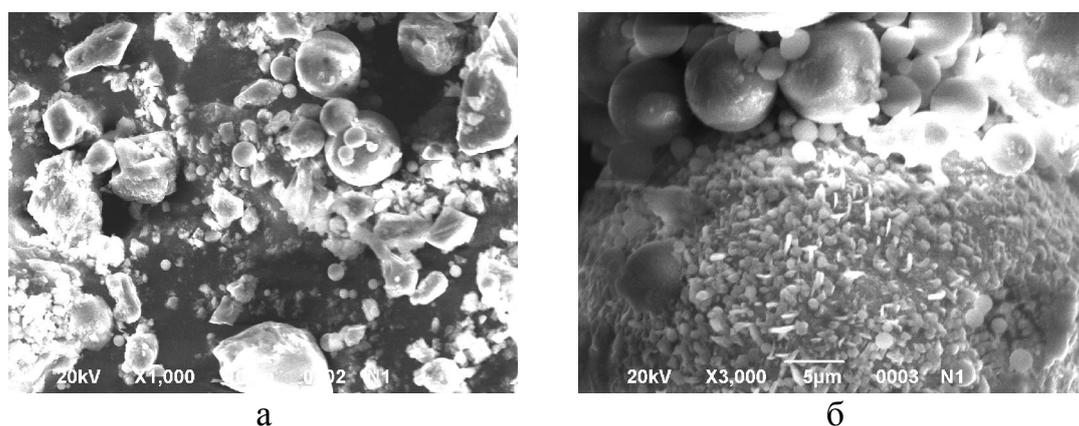


Рис. 2.9. Микрофотографии поверхности частиц фракции < 5 мм золошлака Славянской ТЭС при увеличении: а – 1000 раз; б – 3000 раз

Наличие органоминеральных агрегатов в данной фракции ухудшает качество золы с точки зрения их использования в бетонах.

Фракция с диаметром частиц 5-10 мм включает в себя минеральные агрегированные частицы. Микроэлементный анализ показал

полное отсутствие органических компонентов. По сравнению с фракцией < 5 мм содержание кремния возросло в 1,87 раза, алюминия – в 1,86 раз, содержание железа практически не изменилось.

Превалирующая пространственная форма – спекшиеся гроздевидные агрегаты с полуоплавленной внешней оболочкой, образовавшиеся в результате незавершенного процесса внешнего оплавления. На рис. 2.10 хорошо видна стекловидная фаза, на поверхности и в полостях которой находятся спекшиеся зольные сферолиты. Переход агрегированных частиц в стекловидное состояние обычно сопровождается повышением степени однородности [59]. Стекловидные частицы имеют плотное строение, без пор, что обусловлено режимом охлаждения.

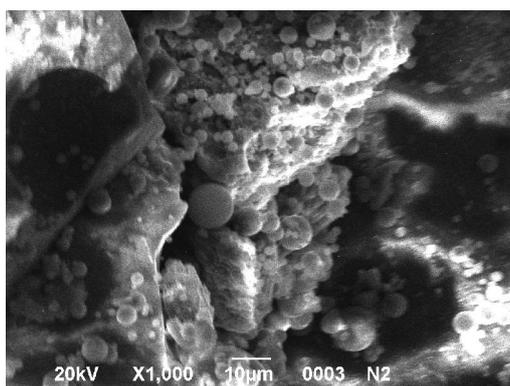


Рис. 2.10. Микрофотография поверхности агрегатов фракции 5-10 мм золошлака Славянской ТЭС при увеличении в 1000 раз

Результаты рентгеновского микроанализа фракции с диаметром частиц 10-20 мм Славянской ТЭС свидетельствуют об отсутствии в данной фракции органической составляющей. После кислорода наибольший весовой процент имеют: кремний, алюминий, железо, калий. По сравнению с фракцией 5-10 мм содержание кремния возросло в 1,13 раза, алюминия – в 1,39 раза, железа – в 1,38 раза, калия – в 1,65 раза. K_2O является нежелательным компонентом в золах с позиций применения их в строительных материалах.

Пространственная структура шлаковых частиц представлена остеклованными агрегатами, заполненными внутри спекшимися шариками золы различного размера (рис. 2.11). Можно предположить, что они образуются при плавлении зольных частиц, расположенных на внешней стороне спекшихся агрегатов. Чаще всего подобные агрегаты встречаются в низкодисперсных фракциях золы, что и

наблюдается в рассматриваемом случае. Таким образом, агрегаты фракции 5-10 мм и 10-20 мм по сути представляют собой спекшиеся золошлаковые образования с широким варьированием размера зольных частиц.

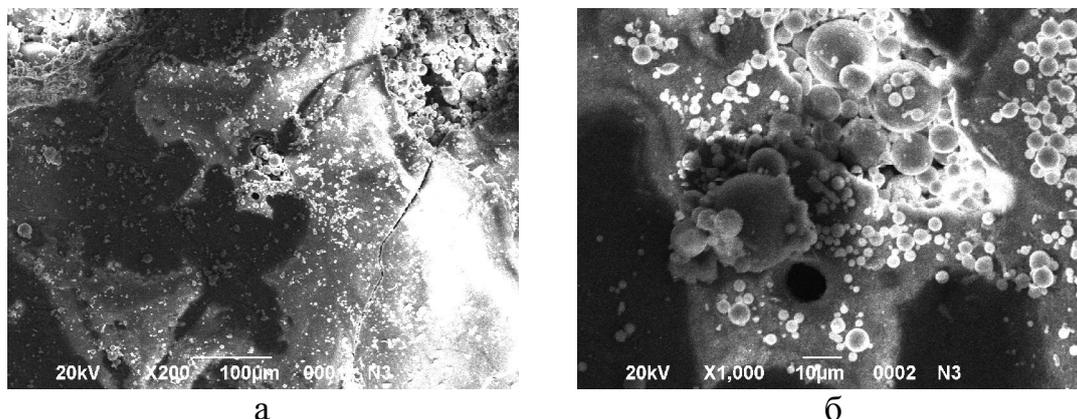


Рис. 2.11. Микрофотографии поверхности агрегатов фракции 10-20 мм золошлака Славянской ТЭС при увеличении: а – 200 раз; б – 1000 раз

Таблица 2.17

Результаты элементного анализа (массовая доля, %) золошлака Змиевской ГРЭС [239, 241]

| Элемент | Зола | Шлак | Зола уноса |
|---------|-----------|------|------------|
| Al | 12,7 | 12,7 | 12,5 |
| Si | 19,8 | 23,4 | 18,7 |
| Mg | 0,66 | 0,88 | 0,64 |
| K | 5,6 | 4,2 | 4,8 |
| Fe | 10,4 | 9,1 | 15,0 |
| Ti | 0,91 | 0,76 | 0,86 |
| Ca | 1,5 | 2,0 | 1,44 |
| S | 0,58 | – | 0,58 |
| Sn | 5,3 | 1,6 | 3,4 |
| Na | 1,1 | 1,3 | 1,2 |
| C, O | остальное | | |

Для золы Змиевской ГРЭС (табл. 2.17) содержание алюминия в 2,7 раза выше, чем для фракции < 5 мм Славянской ТЭС, включающей все зольные частицы (табл. 2.16). Превышение содержания кремния составляет 2,1 раза, железа – 2,65, натрия – 2,56, калия – 4,75, титана – 3,25, серы – 2,1. По содержанию кальция и магния золы двух электростанций приближены друг к другу. Помимо этого, зола Змиевской ГРЭС дополнительно содержит олово. Из перечисленных

элементов вредное влияние при использовании золы в качестве компонентов бетона оказывают калий, натрий, магний и сера.

Таким образом, по содержанию данных элементов зола Славянской ТЭС предпочтительнее при изготовлении золобетон. Вместе с тем, она содержит меньшее количество алюминия, который может входить в соединения с гидравлическими свойствами. Оксид железа(III) обуславливает значение модуля плавкости золы, ее адсорбционные свойства как показатель микропористости. Можно предположить, что для золы Змиевской ГРЭС эти показатели будут выше.

Относительно шлаковых составляющих отмечено превышение содержания следующих элементов для шлака Змиевской ГРЭС по сравнению со шлаковыми фракциями Славянской ТЭС: калия в 1,85-3,1 раз больше, железа в 1,84-2,53 раза, титана – в 1,58-3,3 раза. Содержание щелочноземельных элементов практически одинаково.

2.4.7 Результаты электронно-зондового исследования образцов пород угольных терриконов.

Образцы горелой породы шахты «Ольховатская». Рентгеновские спектры фракций горелой породы шахты «Ольховатская» приведены на рис. А.32 Приложения. Согласно полученным результатам [207] рассчитан химический элементный состав исследованных фракций горелой породы, приведенный в табл. 2.18.

Содержание железа, кальция и натрия увеличивается с укрупнением частиц, а содержание кремния – снижается. Максимальное содержание алюминия и калия во фракции 2,5-5 мм полностью соответствует содержанию их минералов в кристаллической части шлака (табл. 2.6). Плохое соответствие результатов рентгенофазового и микрорентгеновского анализов для образцов горелой породы можно объяснить неизвестным содержанием элементов в аморфном состоянии. В составе горелой породы с помощью рентгенофазового анализа не удалось идентифицировать соединения магния, серы, титана и марганца, они не входят в состав минералов. Однако данные элементы были зарегистрированы с помощью сканирующего электронного микроскопа. Максимальное содержание серы и титана выявлено для фракции 2,5-5 мм, магния и марганца – для фракции > 20 мм.

Результаты рентгеновского микроанализа фракций отвальной горелой породы шахты «Ольховатская» (массовая доля, %)

| Элемент | Фракция с диаметром частиц, мм | | |
|---------|--------------------------------|-------|-------|
| | < 0,63 | 2,5-5 | > 20 |
| O | 54,35 | 49,66 | 47,46 |
| Na | 0,23 | 0,55 | 0,68 |
| Mg | 0,44 | 0,35 | 0,56 |
| Al | 7,45 | 11,64 | 9,59 |
| Si | 26,98 | 20,52 | 18,37 |
| S | 0,47 | 1,72 | 1,23 |
| K | 0,91 | 3,55 | 1,96 |
| Ca | 0,22 | 0,49 | 3,06 |
| Ti | 0,54 | 0,92 | 0,73 |
| Mn | – | – | 0,17 |
| Fe | 8,4 | 10,62 | 16,2 |

Микрофотографии образцов фракций горелой породы (рис. 2.12), полученные с помощью электронного растрового микроскопа, дают представление о степени разрыхления поверхности и размерах частиц, входящих в состав спеченного агломерата. Фракция 2,5-5 мм характеризуется практически отсутствием разрыхления. На хорошо спеченной поверхности отмечено незначительное количество мелких частиц.

Степень разрыхления поверхности наибольшая для мелкой и крупной фракции. Для фракции < 0,63 мм отмечается присутствие частиц спеченного агломерата максимального размера до 30-50 мкм. Некоторые частицы распушены или имеют игольчатую форму. Размер частиц агломератов фракции > 20 мм несколько меньше и максимально составляет 20-30 мкм. Визуально меньше по численности частиц, которые составляют агломераты. Частицы имеют четко очерченные края. Основными факторами, определяющими сорбционную ёмкость поверхности агломерата, являются форма частиц и их количество. Размер частиц является второстепенным фактором.

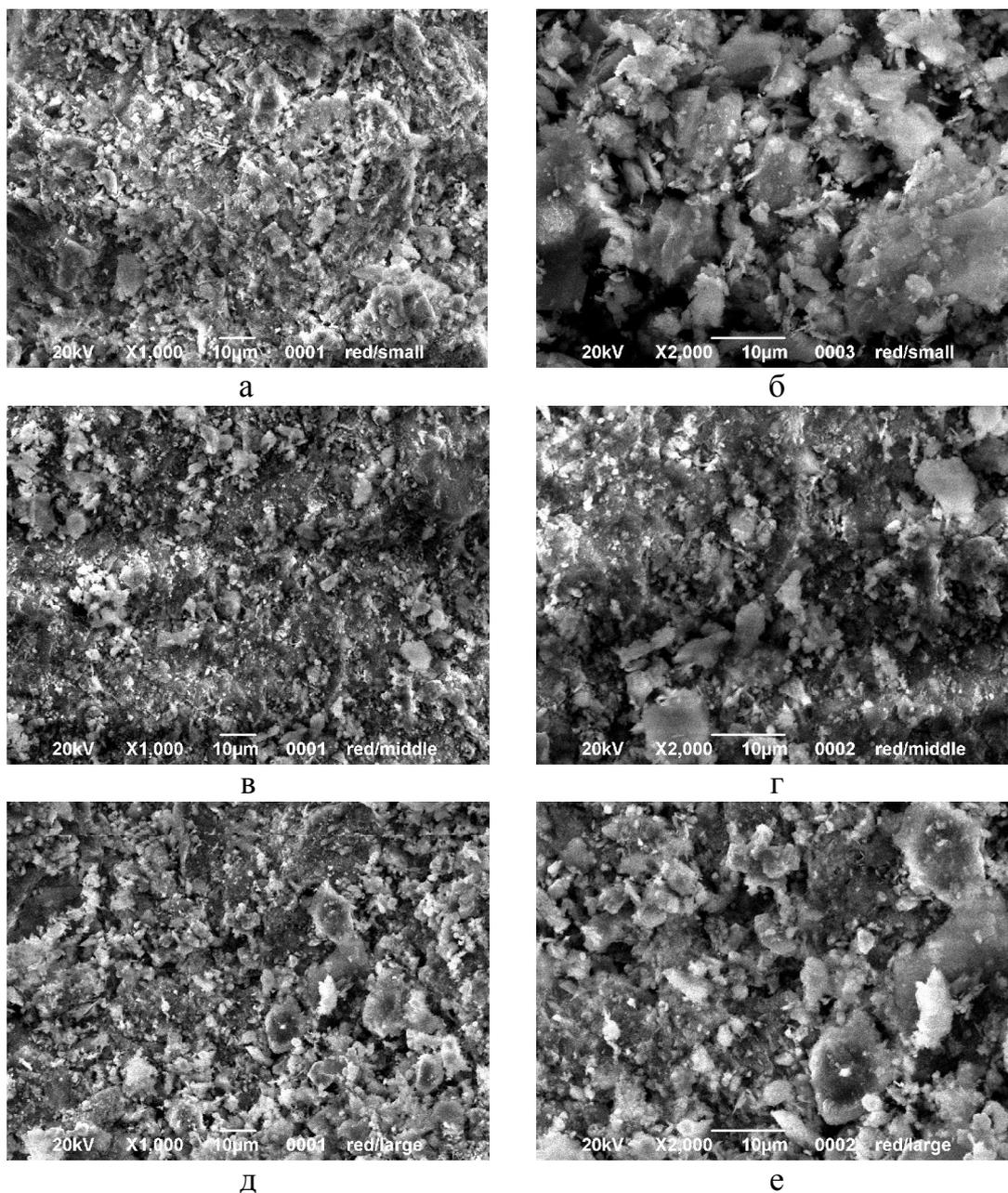


Рис. 2.12. Микрофотографии поверхности частиц горелой породы шахты «Ольховатская» разных фракций и увеличения: а, б – фракция $< 0,63$ мм; в, г – фракция 2,5-5 мм; д, е – фракция > 20 мм. Увеличение: а, в, д – 1000, б, г, е – 2000

Образцы негорелых пород терриконов. Рентгеновский спектр образца негорелой породы шахты «Хмельницкая» приведен на рис. А.33 Приложения. Рентгенофазовый анализ показал, что основную массу образцов негорелых пород составляет углерод. Микрорентгеновский анализ выявил 44,46 % углерода в составе образца породы «Хмельницкая». Химический элементный состав неуглеродной части

образцов негорелых пород терриконов по материалам работ [208, 252] приведен в табл. 2.19.

Таблица 2.19

Результаты рентгеновского микроанализа неуглеродной части образцов негорелых пород

| Элемент | Массовая доля элемента, % | |
|---------|---------------------------|---------------------|
| | Шахта им. Я.М. Свердлова | Шахта «Хмельницкая» |
| Na | 0,44 | 0,27 |
| Mg | 0,92 | 0,32 |
| Al | 11,68 | 8,57 |
| Si | 23,83 | 16,45 |
| Ca | 1,16 | – |
| S | 1,94 | 0,85 |
| Cl | 0,05 | 0,20 |
| K | 4,00 | 2,70 |
| Ti | 0,72 | 0,45 |
| Fe | 8,52 | 2,92 |
| Cu | 0,90 | 0,45 |
| Mn | 0,14 | – |
| O | 45,69 | 66,82 |

Результаты элементного анализа терриконных пород двух шахт показывают, что основными элементами в составе пород являются Si, Al, Fe и K, входящие в состав основных минералов. Порода шахты им. Я.М. Свердлова характеризуется повышенным содержанием Fe, Mg (до 3 раз) и Si, Al, Na (до 1,5 раз) по сравнению с терриконной породой шахты «Хмельницкая». Последняя, в свою очередь, не содержит в своём составе Ca и Mn, что согласуется с данными рентгенофазового анализа.

Микрофотографии поверхности частиц отвальных пород подтвердили слоистую природу минералов (рис. 2.13). Образцы негорелых пород темноокрашенные, что обусловлено присутствием железа как хромофора. В агрегатах блеск жирный, матовый.

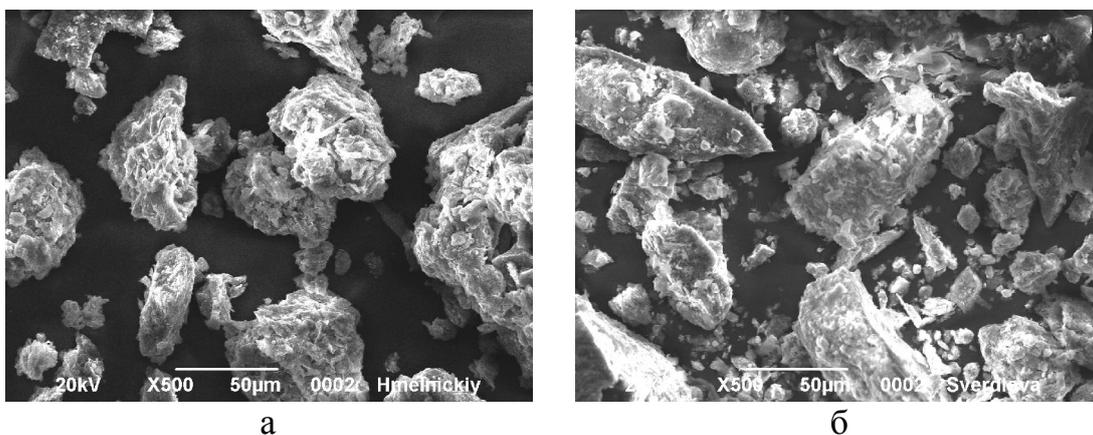


Рис. 2.13. Микрофотографии поверхности частиц негорелых пород при увеличении в 500 раз: а – шахта "Хмельницкая", б – шахта им. Свердлова

2.5 Результаты гамма-спектрометрического анализа

Одним из факторов экологической опасности, который необходимо предварительно изучить, является радиоактивность материала, так как шлаки концентрируют в себе естественные радионуклиды (ЕРН). Радиационные характеристики техногенных материалов очень важны, если их использовать в качестве компонентов строительных материалов, сорбентов или других технических материалов. Величина удельной радиоактивности определяется как радиоактивностью исходного сырья, так и сорбционной способностью шлаков по отношению к радионуклидам. Сорбционная способность минералов может определяться их химическим составом, различной кислотностью, морфологией поверхности и размером кристаллитов. В связи с различным минералогическим составом гранулометрических фракций шлаков их удельная радиоактивность может существенно варьировать. Поэтому необходим радиационный контроль отдельных фракций шлака и выбор для практического использования тех фракций, которые отличаются наименьшей удельной активностью.

2.5.1 Гамма-спектрометрический метод исследования. Гамма-спектрометрический анализ образцов промышленных отходов выполнен с помощью сцинтилляционного гамма-спектрометра СЕГ-001 "АКП-С", диапазон измеряемых энергий гамма-излучения которого составляет от 50 до 3000 кэВ. При этом исследуемые пробы помещались в измерительный сосуд Маринелли объёмом 1 л. Время измерения активности ЕРН в среднем составляло 2 часа. Предел допускаемой основной погрешности измерения активности для

геометрии "Маринелли" ($P = 0,95$) не более 25 %. Для обработки результатов измерений использовалось программное обеспечение Akwin.

Гамма-спектрометрическим методом определены удельные активности естественных радионуклидов (C_i) и эффективные удельные активности ($C_{эфф.}$) гранулометрических фракций шлаков и терриконных пород, рассчитываемые по уравнению [178]

$$C_{эфф.} = C_{Ra} + 1,31C_{Th} + 0,085C_K, \text{ Бк/кг.} \quad (2.2)$$

где C_{Ra} , C_{Th} , C_K – удельная активность нуклидов радия, тория и калия соответственно;

1,31 и 0,085 – взвешенные коэффициенты ^{232}Th и ^{40}K соответственно по отношению к ^{226}Ra .

2.5.2 Радионуклидный состав промышленных отходов. Результаты гамма-спектрометрического исследования техногенных материалов приведены в табл. 2.20. В работах [207, 219, 221, 241, 252] нами показано, что в состав всех исследованных промышленных отходов входят ЕРН: представители радиоактивных семейств ^{226}Ra , ^{232}Th и ^{40}K . Основной вклад в величину $C_{эфф.}$, практически во всех случаях вносит радионуклид ^{226}Ra , затем – ^{232}Th .

Таблица 2.20

**Результаты гамма-спектрометрического анализа фракций промышленных
отходов**

| Гранулометрическая фракция, мм | $C_{эфф.}$ Бк/кг | $C_{сум.}$ Бк/кг | C_i , Бк/кг (вклад, %) | | |
|---|------------------|---------------------|--------------------------|-------------------|-------------------|
| | | | ^{40}K | ^{226}Ra | ^{232}Th |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Отвальный доменный шлак ОАО «Запорожсталь» | | | | | |
| Средняя проба | 76,1 ± 12,9 | 193,0 | 134 (69,4) | 40,6 (21,0) | 18,4 (9,6) |
| > 20 | 74,3 ± 14,2 | 167,1 | 108 (64,6) | 39,9 (23,9) | 19,2 (11,5) |
| 10-20 | 77,6 ± 14,3 | 187,1 | 126 (67,4) | 42,6 (22,7) | 18,5 (9,9) |
| 5-10 | 78,8 ± 13,7 | 189,8 | 128 (67,4) | 42,0 (22,2) | 19,8 (10,4) |
| 2,5-5 | 89,3 ± 11,3 | 224,6 | 155 (69,1) | 48,5 (21,5) | 21,1 (9,4) |
| 1,25-2,5 | 81,9 ± 11,0 | 213,9 | 151 (70,6) | 43,2 (20,2) | 19,7 (9,2) |
| 0,63-1,25 | 77,1 ± 10,9 | 199,2 | 140 (70,3) | 39,8 (20,0) | 19,4 (9,7) |
| < 0,63 | 75,2 ± 10,6 | 178,0 | 119 (66,8) | 39,3 (22,1) | 19,7 (11,1) |

Продолжение табл. 2.20

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--|------------|--------|-------------|-------------|------------|
| Золошлак Славянской ТЭС | | | | | |
| Средняя проба | 259 ± 25,3 | 955,5 | 785 (82,2) | 101 (10,6) | 69,5 (7,3) |
| < 5 | 237 ± 25,8 | 897,0 | 745 (83,0) | 83,4 (9,3) | 68,6 (7,6) |
| 5-10 | 269 ± 27,8 | 983,9 | 807 (82,0) | 104 (10,6) | 72,9 (7,4) |
| 10-20 | 264 ± 27,3 | 965,5 | 792 (82,0) | 100 (10,4) | 73,5 (7,6) |
| Золошлак Эсхаровской ГРЭС-2 | | | | | |
| Зола | 238 ± 25,8 | 845,4 | 686 (81,1) | 95,0 (11,2) | 64,4 (7,6) |
| Золошлак | 244 ± 24,9 | 893,8 | 732 (81,9) | 97,8 (10,9) | 64,0 (7,2) |
| Шлак | 236 ± 26,0 | 902,3 | 750 (83,1) | 89,5 (9,9) | 62,8 (7,0) |
| Золошлак Змиевской ГРЭС | | | | | |
| Золошлак | 254 ± 26,6 | 929,3 | 761 (81,9) | 101 (10,9) | 67,3 (7,2) |
| Горелая порода шахты «Ольховатская» | | | | | |
| Средняя проба | 251 ± 31,7 | 1191,4 | 1050 (88,1) | 73,7 (6,2) | 67,7 (5,7) |
| > 20 | 240 ± 30,1 | 1104,3 | 968 (87,7) | 67,4 (6,1) | 68,9 (6,2) |
| 10-20 | 257 ± 31,7 | 1159,0 | 1010 (87,2) | 77,2 (6,6) | 71,8 (6,2) |
| 5-10 | 258 ± 33,0 | 1251,1 | 1110 (88,7) | 69,4 (5,5) | 71,7 (5,7) |
| 2,5-5 | 264 ± 33,8 | 1276,2 | 1130 (88,5) | 74,5 (5,8) | 71,7 (5,6) |
| 1,25-2,5 | 278 ± 34,3 | 1270,5 | 1110 (87,3) | 84,1 (6,6) | 76,4 (6,0) |
| 0,63-1,25 | 270 ± 33,2 | 1226,7 | 1070 (87,2) | 84,4 (6,9) | 72,3 (5,9) |
| < 0,63 | 305 ± 31,7 | 1112,3 | 912 (82,0) | 111 (10,0) | 89,3 (8,0) |
| Горелая порода шахты им. Челюскинцев | | | | | |
| Средняя проба | 225 ± 28,1 | 763,7 | 610 (80,0) | 92,1 (12,0) | 61,6 (8,0) |
| Негорелая порода шахты «Хмельницкая» | | | | | |
| Средняя проба | 172 ± 20,6 | 904,6 | 815 (90,1) | 45,9 (5,1) | 43,7 (4,8) |
| Негорелая порода шахты им. Я.М. Свердлова | | | | | |
| Средняя проба | 121 ± 18,8 | 541,4 | 470 (86,8) | 40,8 (7,5) | 30,6 (5,7) |
| Негорелая порода шахты им. Фрунзе | | | | | |
| Средняя проба | 176 ± 25,6 | 929,9 | 839 (90,2) | 46,1 (5,0) | 44,8 (4,8) |

| Негорелая порода шахты «Водянская» | | | | | |
|--|------------|-------|------------|-------------|-------------|
| Средняя проба | 193 ± 23,6 | 759,5 | 640 (84,3) | 56,8 (7,5) | 62,7 (8,2) |
| Негорелая порода шахты «Белицкая» | | | | | |
| Средняя проба | 210 ± 25,7 | 873,8 | 746 (85,4) | 68,6 (7,8) | 59,2 (6,8) |
| Негорелая порода шахты «Павлоградская» | | | | | |
| Средняя проба | 184 ± 21,5 | 320,0 | 171 (53,4) | 82,3 (25,7) | 66,6 (20,8) |

Согласно величине $C_{эфф.}$ отходы и их отдельные фракции, относящиеся к первому классу радиационной опасности ($C_{эфф.} \leq 370$ Бк/кг [178]), могут использоваться в строительстве без ограничения. При этом учитывается фактор радиационной опасности – γ -излучение стройматериала и не учитывается вероятность выделения изотопов радона из пор материала. Изотопы радона и их дочерние продукты распада на 60-70 % обуславливают величину эффективной дозы облучения человека при его пребывании в каменном помещении [183]. Опасность повышается при увеличенном вкладе активности изотопа ^{226}Ra в величину $C_{эфф.}$ образца строительного материала.

2.5.3 Результаты гамма-спектрометрического анализа отвального доменного шлака ОАО «Запорожсталь». В работах [219, 221] нами показано, что величина $C_{эфф.}$ средней пробы изучаемого доменного шлака превышает среднее значение $C_{эфф.}$ шлаков цветной металлургии (65 Бк/кг), конверторных шлаков (38 Бк/кг), фосфогипса (60 Бк/кг) и колчеданных огарков (26 Бк/кг). С другой стороны, $C_{эфф.}$ значительно ниже соответствующей величины для топливных (194 Бк/кг) и фосфорных шлаков (224 Бк/кг) [183]. В целом, $C_{эфф.}$ исследованного доменного шлака ниже соответствующей средней величины по Украине и СНГ.

Средняя активность ^{40}K в изучаемом доменном шлаке значительно ниже таковой для топливных шлаков (462 Бк/кг), однако для конверторных (122 Бк/кг), фосфорных шлаков (115 Бк/кг) и шлаков цветной металлургии (111 Бк/кг) значения удельной активности ^{40}K достаточно близки [183].

Для ^{226}Ra прослеживается следующая зависимость: величина $C_{\text{Ra-226}}$ в доменном шлаке ниже по сравнению с топливными (72 Бк/кг) и фосфорными шлаками (192 Бк/кг), но превышает его активность в шлаках цветной металлургии (23 Бк/кг) и конверторных шлаках (20 Бк/кг) [183].

Среднее значение C_{Th-232} в доменном шлаке ниже, чем для топливных (63 Бк/кг) и шлаков цветной металлургии (25 Бк/кг), однако превышает среднюю величину C_{Th-232} в конверторных шлаках (6 Бк/кг) и соизмерима с активностью ^{232}Th в фосфорных шлаках (17 Бк/кг) [183].

Основной вклад в суммарную активность отвального доменного шлака ОАО «Запорожсталь» вносит изотоп ^{40}K , на втором месте – ^{226}Ra , вклад которого превышает 20 %, что представляет опасность радоновыделения.

Фракции шлака имеют различную удельную активность. Исходя из результатов, приведенных в таблице 2.20, можно построить гистограмму (рис. 2.14), которая наглядно показывает экстремальную зависимость радиоактивности, определяемой по величине $C_{эфф.}$, от величины частиц фракции.

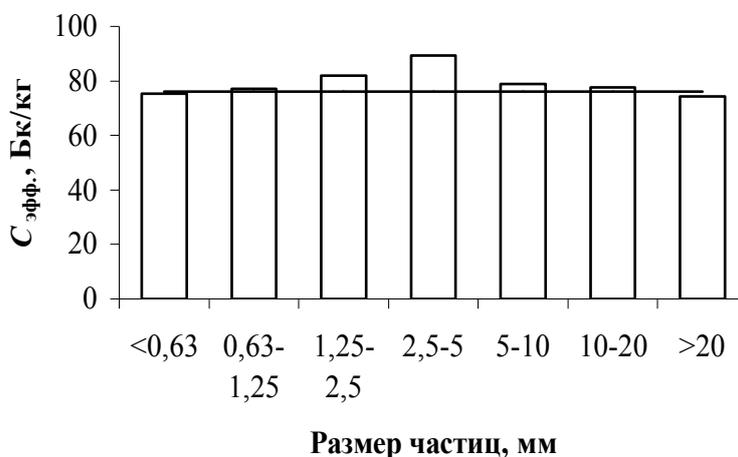


Рис. 2.14. Изменение $C_{эфф.}$ отвального доменного шлака ОАО «Запорожсталь» в зависимости от размера частиц (прямой линией обозначена эффективная удельная активность средней пробы)

Превышение удельной активности выражено для фракций 1,25-2,5 мм и особенно 2,5-5 мм. Наиболее радиационно чистыми являются фракции с размерами частиц > 10 мм и $< 0,63$ мм. Наименьшая $C_{эфф.}$ у фракции > 20 мм (74,3 Бк/кг).

Варьирование $C_{эфф.}$ коррелирует с изменением активностей отдельных ЕРН. Радионуклидный состав фракций отличается друг от друга, особенно существенно по изотопу ^{40}K (рис. 2.15).

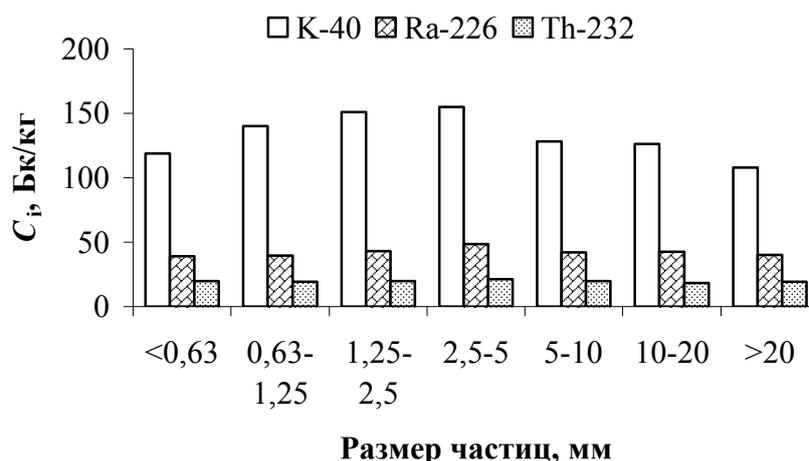


Рис. 2.15. Распределение радионуклидов по размерам частиц

Сравнение экспериментальных данных γ -спектрометрического исследования и расчета величины модуля основности фракций шлака показывает наличие корреляции: радиоактивность повышается при уменьшении M_0 , что согласуется с данными [262].

Таким образом, факторами, обуславливающими разную радиоактивность фракций доменного шлака, являются различный химический состав и обусловленная этим различная основность фракций и существенно отличающиеся условия сорбции радионуклидов, как по реакции слагающих фракцию минералов, так и по структуре поверхности частиц.

2.5.4 Результаты гамма-спектрометрического анализа шлаков производства ферросплавов. Результаты гамма-спектрометрического анализа представлены в табл. 2.21. Наибольший вклад в суммарную активность вносит радионуклид ^{40}K . Причем удельные активности ^{40}K возрастают при повышении степени дисперсности фракций шлака ПФНК почти в два раза, что свидетельствует об увеличении сорбционной активности фракций шлака по отношению к данному радионуклиду. Удельная активность двух других радионуклидов практически не изменяется для различных фракций. Значения удельных эффективных активностей отдельных фракций приблизительно одинаковы и находятся в пределах ошибки измерений.

Таблица 2.21

**Результаты гамма-спектрометрического анализа фракций шлаков
производства ферросплавов**

| Фракции шлака производства сплава | C_i , Бк/кг | | | $C_{\text{сум.}}$, Бк/кг | $C_{\text{эфф.}}$, Бк/кг |
|---|-----------------|-------------------|-------------------|---------------------------|---------------------------|
| | ^{40}K | ^{226}Ra | ^{232}Th | | |
| Побужский ФНК | | | | | |
| FeNi < 2,5 мм | 112,0 | 63,0 | 36,3 | 211,0 | 120,0 ± 12,5 |
| FeNi 10-20 мм | 84,3 | 53,1 | 44,5 | 182,0 | 119,0 ± 13,1 |
| FeNi > 40 мм | 67,3 | 61,8 | 37,0 | 166,0 | 116,0 ± 13,5 |
| Никопольский ЗФ | | | | | |
| FeSi 20-40 мм | 670 | 169 | 32,3 | 871,0 | 268 ± 26,2 |
| FeMn | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| SiMn | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Основной вклад в величину $C_{\text{эфф.}}$, практически во всех случаях вносит радионуклид ^{226}Ra , затем – ^{232}Th . Величина $C_{\text{эфф.}}$ для всех шлаков не превышает 370 Бк/кг, что соответствует I классу радиационной опасности [178], то есть, согласно радиационным характеристикам, исследованные шлаки могут использоваться в качестве технологических материалов: строительных материалов и сорбентов.

2.5.5 Радионуклидный состав топливных золошлаков. Как показано в работах [240, 241] величины эффективной удельной активности как отдельных фракций золошлаков Славянской ТЭС, так и отходов Эсхаровской ГРЭС-2 и Змиевской ГРЭС практически не отличаются между собой, как и вклад отдельных ЕРН в неё (табл. 2.20). Поэтому не существует ограничений по использованию в строительстве отдельных гранулометрических фракций золошлаков.

Исследованные золы и шлаки имеют повышенную по сравнению со средним значением для строительных материалов по Украине (106 Бк/кг) и СНГ (93 Бк/кг) удельную активность ЕРН, однако диапазон ее вариации значительно уже, чем для стройматериалов [183]. Величина $C_{\text{эфф.}}$ исследованных золошлаковых отходов превышает среднюю $C_{\text{эфф.}}$ для топливных шлаков (194 Бк/кг) и зол (204 Бк/кг) по СНГ [183], однако ниже аналогичной величины для золошлака Приднепровской ГРЭС (366 Бк/кг) и Криворожской ГРЭС (352 Бк/кг) [172].

2.5.6 Радионуклидный состав отвальных пород терриконов.

Породы шахты «Ольховатская». Результаты гамма-спектрометрического исследования образцов разных фракций горелой породы приведены в табл. 2.20. Согласно величине $C_{эфф.}$ все фракции горелой породы относятся к I классу радиационной опасности [178] и могут использоваться в строительстве без ограничений.

В работе [207] приведено изменение $C_{эфф.}$ ЕРН в зависимости от размера частиц (рис. 2.16) и показано, что превышение средней эффективной удельной активности выражено для всех фракций, кроме фракции > 20 мм, которая является наиболее радиационно чистой. Фракция $< 0,63$ мм характеризуется максимальным значением $C_{эфф.}$.

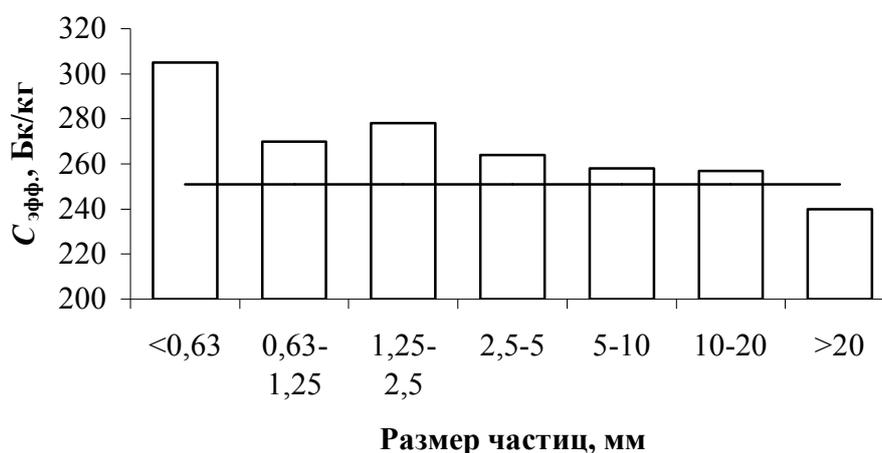


Рис. 2.16. Изменение $C_{эфф.}$ горелой породы шахты «Ольховатская» в зависимости от размера частиц (прямой линией обозначена эффективная удельная активность средней пробы)

Возрастание $C_{эфф.}$ частиц породы с размером $< 2,5$ мм и особенно $< 0,63$ мм связано с повышением удельной активности ^{226}Ra (рис. 2.17).

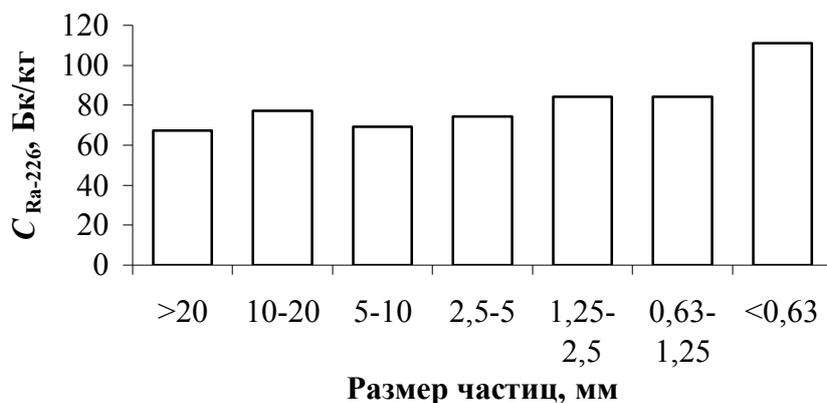


Рис. 2.17. Изменение удельной активности ^{226}Ra в зависимости от размера частиц горелой породы шахты «Ольховатская»

Таким образом, с позиций радиационной безопасности для использования в производстве стройматериалов можно рекомендовать крупную фракцию > 20 мм.

Негорелые породы угледобычи. Результаты гамма-спектрометрического исследования образцов негорелых пород терриконов шахт «Хмельницкая», им. Свердлова и им. Фрунзе (Луганская обл.), шахт «Водянская» и «Белицкая» (Донецкая обл.), шахты «Павлоградская» (Днепропетровская обл.) приведены в табл. 2.20. Согласно величине $C_{эфф.}$ все образцы негорелой породы относятся к I классу радиационной опасности.

Вклад ЕРН в суммарную активность ($C_{сум.}$) образцов различен. Порода террикона шахты «Павлоградская», для которой зарегистрированы максимальные вклады ^{226}Ra и ^{232}Th в суммарную активность, является наиболее опасной с позиций радоновыделения.

Отсюда возникает необходимость радиационного мониторинга терриконов, упреждающего их разработку. Распределение радионуклидов по объему террикона может зависеть от ряда факторов, среди которых основным является выщелачивание водой. Этот фактор, в свою очередь, будет определяться розой ветров данной местности. Таким образом, можно предположить, что распределение радионуклидов в поверхностном слое угольной породы должно различаться в зависимости от стороны света. Последующая миграция ионов радиоактивных металлов на определенную глубину зависит от множества факторов, среди которых растворимость образующихся соединений, анионный состав угольной породы, ее pH, окислительно-восстановительные свойства и др.

С целью изучения характера распределения радионуклидов по террикону породы были отобраны пробы с северной, южной, восточной и западной точек террикона шахты «Хмельницкая»: поверхностные и с глубины 0,5 м и 1,0 м (всего 12 образцов). Результаты гамма-спектрометрического анализа представлены в табл. 2.22.

Согласно определенным активностям ЕРН в работе [252] рассчитано процентное содержание элементов в породе и проведено их сравнение с данными А.П. Виноградова [250]. Расчет процентного содержания (ω) ^{232}Th проведен по формуле

$$\omega = \frac{232 \cdot C \cdot T}{0,693 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 10} = 2,43 \cdot 10^{-5} \cdot C, \quad (2.3)$$

где C – активность тория в образце, Бк/кг;

T – период полураспада изотопа ^{232}Th равный $1,39 \cdot 10^{10}$ лет, выраженный в секундах;

232 – атомная масса изотопа;

0,693 – коэффициент пересчета периода полураспада изотопа в постоянную радиоактивного распада;

$6,02 \cdot 10^{23}$ – число Авогадро;

10 – численный коэффициент пересчета содержания изотопа из г/кг в %.

Таблица 2.22

Результаты гамма-спектрометрического анализа образцов породы террикона шахты

| Точка отбора | Глубина отбора, м | C_i , Бк/кг (вклад, %) | | | $C_{\text{сум.}}$, Бк/кг | $C_{\text{эфф.}}$, Бк/кг |
|--------------|-------------------|--------------------------|-------------------|-------------------|---------------------------|---------------------------|
| | | ^{40}K | ^{226}Ra | ^{232}Th | | |
| северная | 0 | 797,0 (90,2) | 44,9 (5,1) | 42,0 (4,8) | 883,9 | 168,0 ± 27,4 |
| | 0,5 | 721,0 (88,8) | 44,1 (5,4) | 47,3 (5,8) | 812,4 | 167,0 ± 23,7 |
| | 1 | 762,0 (88,9) | 44,1 (5,1) | 50,8 (5,9) | 856,9 | 175,0 ± 26,0 |
| южная | 0 | 786,0 (89,6) | 49,0 (5,6) | 42,5 (4,8) | 877,5 | 172,0 ± 25,7 |
| | 0,5 | 847,0 (91,4) | 33,5 (3,6) | 46,0 (5,0) | 926,5 | 166,0 ± 25,6 |
| | 1 | 846,0 (90,2) | 48,0 (5,1) | 43,5 (4,6) | 937,5 | 177,0 ± 26,3 |
| восточная | 0 | 947,0 (90,9) | 48,1 (4,6) | 46,1 (4,4) | 1040,2 | 189,0 ± 30,0 |
| | 0,5 | 942,0 (89,9) | 60,0 (5,7) | 46,4 (4,4) | 1048,4 | 201,0 ± 29,8 |
| | 1 | 685,0 (89,9) | 41,1 (5,4) | 36,1 (4,7) | 762,2 | 147,0 ± 23,2 |
| западная | 0 | 799,0 (88,7) | 60,2 (6,7) | 41,4 (4,6) | 900,6 | 182,0 ± 27,9 |
| | 0,5 | 1020 (92,6) | 34,5 (3,1) | 47,7 (4,3) | 1102,2 | 184,0 ± 29,1 |
| | 1 | 630,0 (89,0) | 43,1 (6,1) | 34,7 (4,9) | 707,8 | 142,0 ± 21,3 |

Для расчета использовалась минимальная и максимальная обнаруженные активности тория в образцах, соответственно 36,1 и 50,8 Бк/кг. Содержание ^{232}Th в породе террикона изменяется в пределах от $8,8 \cdot 10^{-4} \%$ до $1,24 \cdot 10^{-3} \%$, что меньше содержания тория в кислых породах ($1,8 \cdot 10^{-3} \%$ [250]) и приблизительно соответствует содержанию в осадочных породах – глинах и сланцах ($1,1 \cdot 10^{-3} \%$ [250]). Данный расчёт является верным с учетом того, что все изотопы тория радиоактивны и ^{232}Th является основным изотопом.

Процентное содержание калия (1 %), определенное химическим элементным анализом, меньше содержания элемента в кислых породах (3,34 % [250]) и осадочных породах (2,28 % [250]).

Обнаруженные ЕРН вносят разный количественный вклад в $C_{\text{сум.}}$. Наибольший вклад вносит ^{40}K : между 88,7 и 92,6 %. Остальное количество составляют ЕРН ^{226}Ra и ^{232}Th с приблизительно одинаковыми вкладами. Вклад ЕРН в значение $C_{\text{эфф.}}$ определяется как их удельной активностью, так и коэффициентами в расчетной формуле $C_{\text{эфф.}}$ (2.2).

Нами установлены неравномерности в распределении радиоактивности по точкам отбора. В поверхностном слое и на глубине 0,5 м наивысшее значение $C_{\text{эфф.}}$ отмечено для восточной и западной точек отбора, а наименьшее – для северной и южной. Эта же закономерность сохраняется и для значений суммарной активности радионуклидов $C_{\text{сум.}}$. На глубине 1,0 м наивысшее значение $C_{\text{эфф.}}$ наблюдается для южной и северной точек, а наименьшее – для западной и восточной. Аналогично изменяется и величина $C_{\text{сум.}}$. Причем разница между максимальными и минимальными значениями $C_{\text{эфф.}}$ в различных точках незначительна: в поверхностном слое 21 Бк/кг, на глубинах 0,5 и 1,0 м – 35 Бк/кг. Однако разброс значений в 21 Бк/кг входит в пределы ошибки измерения $C_{\text{эфф.}}$, а разброс в 35 Бк/кг – превышает её. Поэтому при дальнейшем обсуждении материала необходимо, в большей мере, опираться на различия в радиоактивности на глубине 1,0 м. Они обусловлены как собственной активностью ЕРН складированных там пород, так и ЕРН, выщелоченными из вышележащих слоев.

По точкам отбора проб картина изменения количественных показателей радиоактивности выглядит следующим образом: на севере и юге наименьшие значения $C_{\text{эфф.}}$ и $C_{\text{сум.}}$ в поверхностных слоях, а наивысшие – на глубине 1,0 м. В западном и восточном напра-

влениях террикона – обратная закономерность. Таким образом, вертикальная миграция ЕРН более выражена в северном и южном направлениях. Если предположить, что химический состав пород однородный по террикону, то данная закономерность может быть связана только с преобладанием потоков выщелачивающей воды.

Удельные активности ЕРН также неравномерно меняются по точкам отбора, что напрямую связано с их миграционной способностью. В южной точке террикона все три ЕРН характеризуются проникновением на глубины 0,5-1,0 м. В восточной точке максимальная активность на глубине 0,5 м зафиксирована для ^{226}Ra и ^{232}Th ; в западной – для ^{40}K и ^{232}Th ; в северной – только для ^{232}Th , но, однако, на глубине 1,0 м. Наиболее мигрирующим ЕРН выявился ^{232}Th . Для него во всех точках отбора зарегистрирована наибольшая глубина проникновения. На втором месте ^{226}Ra , для которого в южной и восточной точках глубина проникновения 0,5 м, причем разница в значениях максимальной и минимальной активностей составляет > 30 %. На третьем месте калий: максимальная глубина проникновения на юге (1,0 м) с незначительной разницей в активностях ~ 7 % и западе (0,5 м) с разбросом в активностях ~ 38 %.

В общем случае щелочноземельные металлы более подвижны, чем щелочные, за исключением Na. Ряд способности катионов к миграции в умеренном климате согласно [263] выглядит следующим образом: $\text{Na} \gg \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Mg} > \text{Li} > \text{K}, \text{Rb} > \text{Ba} \gg \text{Al}$. Миграция катионов зависит от рН среды и ее окислительно-восстановительного потенциала. Избыток органического вещества в аэрированной зоне выше уровня грунтовых вод может создавать восстановительные условия [263]. Это наблюдается в изучаемом случае: среда террикона будет восстановительной по причине присутствия углистого вещества. В подобных условиях возможно обращение ряда миграции.

Таким образом, снижение миграционной способности калия не позволяет однозначно сделать вывод о процессах выветривания пород террикона. Другие ЕРН входят не в состав минералов терриконной породы, а в состав соединений, сорбированных на них. Энергия связи в подобных случаях меньше энергии химической связи, это является еще одной из причин их более выраженной миграции.

2.6 Присутствие примесей в шлаке ПФНК производства сплава FeNi

Атомно-абсорбционный анализ, позволяющий определить концентрации примесных элементов, проводили с использованием спектрофотометра «Сатурн». Диопсиды обычно не содержат значительного количества примесных элементов [264], однако результаты атомно-абсорбционного анализа свидетельствуют о присутствии в составе шлака ПФНК в незначительных концентрациях ионов меди – $4,8 \cdot 10^{-4}$ % и кобальта – $3,0 \cdot 10^{-3}$ %. опыты по десорбции данных катионов в течение суток в растворы кислоты и щелочи показали, что устанавливающиеся концентрации ионов металлов меньше норм СанПиН [265] и ГОСТ [266] (табл. 2.23).

Таблица 2.23

Результаты атомно-абсорбционного анализа по десорбции ионов меди и кобальта из шлака ПФНК в растворы различного состава

| Элемент | Концентрация ионов металлов, мг/дм ³ | | | |
|------------------|---|----------|----------------|------|
| | после десорбции в раствор | | СанПиН | ГОСТ |
| | 1 Н H ₂ SO ₄ | 1 Н NaOH | | |
| Cu ²⁺ | 0 | 0,04 | 1 | 1 |
| Co ²⁺ | 0,08 | 0,05 | не нормируется | 0,1 |

Наличие остаточных количеств органических веществ в шлаковом сорбенте было определено спектрофотометрически при снятии спектров поглощения на приборе Hitachi U3210. Ультрафиолетовые спектры получены при вымывании из навесок шлака (массой 5 г), активированных различными методами, гексаном (50 мл) органических веществ. Спектры сняты без разбавления экстракта. Результаты представлены на рис. А.34-А.43 Приложения. По оси ОУ указана оптическая плотность, по оси ОХ – волновое число и длина волны. Соответственно значениям оптической плотности спектров образцов 4, 6, 8, 9 органические вещества в шлаке отсутствуют. Образцы шлака 7 и 10 были предварительно выдержаны в растворах метиленового синего и метилвиолета. Поэтому повышенные значения оптической плотности на спектрах данных образцов объясняются вымыванием молекул органических красителей. В остальных

образцах шлака присутствует пренебрежимо малое количество органических соединений.

2.7 Определение кислотности поверхностных слоев шлаковых частиц

Измерения кислотности поверхностных слоев воды, прилегающих к твердым частицам, проводилось по методике, разработанной в УГНИИ «УкрВОДГЕО». Измерительным прибором служил рН-метр – милливольтметр, включающий твердофазный селективный электрод и модифицированный электрод сравнения в полипропиленовых корпусах. Продолжительность единичного измерения составляла 1-2 с.

2.8 Методы определения гидравлической и адсорбционной активности техногенных материалов

Сорбционные свойства шлаков и пород терриконов определяли в статических условиях по изменению концентраций поглощаемых веществ (сорбатов) в растворе. В зависимости от природы сорбата использовали методы исследования: спектрофотометрический, атомно-абсорбционный и метод капиллярного электрофореза.

Адсорбционная активность измельченных отвальных пород терриконов изучена спектрофотометрическим методом на приборе SPEKOL 11 при поглощении метиленового синего (МС) из раствора исходной концентрации 0,01 г/л при $\lambda = 620$ нм относительно дистиллированной воды. Минимальное время контакта навески адсорбента 0,5 г с раствором МС объемом 50 мл составляло 15 мин. Образцы отвальных пород предварительно измельчали до прохождения через сито 0,125 мм.

Сорбция шлаками органических веществ изучена при длине волны $\lambda = 620$ нм и 500 нм для различных сорбатов в зависимости от окраски раствора. В качестве сорбатов использованы: метиленовый синий (МС), конго красный (КК), метилвиолет (МВ), растворы солей меди, кобальта. При длине волны $\lambda = 620$ нм измеряли оптические плотности (D) растворов МС (синяя окраска), МВ (фиолетовая окраска), солей меди (синяя окраска), кобальта (синяя окраска). При длине волны $\lambda = 500$ нм измеряли D растворов КК (красная окраска).

Концентрации органических соединений определяли по предварительно построенным калибровочным кривым зависимости D растворов от их концентрации. Предел допускаемой основной погрешности составляет 5 %.

Статическую обменную ёмкость (СОЕ) шлака и пород угледобычи определяли по формуле

$$\text{СОЕ} = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{m}, \text{ мг/г}, \quad (2.4)$$

где C_1 – начальная концентрация сорбата, г/л;

C_2 – концентрация сорбата после адсорбции, г/л;

V – объём раствора сорбата при адсорбции, мл;

m – масса навески сорбента, г.

О наличии гидравлической активности пород терриконов можно судить по результатам оценки количества поглощенной извести СаО. Для этого измельченную навеску средней пробы терриконной породы (10 г) выдерживали в растворе СаО с исходной концентрацией 5,625 %, плотность которого 0,995 г/см³. Концентрация СаО контролировалась во времени в процессе взаимодействия с породой при помощи титриметрического метода.

Концентрации ионов металлов в водной фазе определяли с помощью метода капиллярного электрофореза, основанного на разделении компонентов сложной смеси в кварцевом капилляре под действием электрического поля. Использовался прибор «Капель-104Т».

2.9 Выводы

– Обоснован выбор физико-химических методов исследования, позволяющих достоверно определить химический элементный, оксидный, минералогический и радионуклидный состав промышленных отходов и прогнозировать их свойства как технических материалов. Показано, что изучение свойств и модификации шлаков, зол и отвальных пород в различных условиях требует комплексного подхода, включающего рентгенофазовый, дериватографический, гамма-спектрометрический и электронно-микроскопический анализ, и петрографическое исследование.

– Разработана оптимальная методика проведения научных исследований по определению полезных свойств промышленных отходов с целью их утилизации в качестве технических материалов.

– Выбранный для исследования рентгенофазовый анализ позволил выявить минералы доменных шлаков и отвальных пород угледобычи, находящиеся в кристаллическом состоянии, определить структуры кристаллов, подтвердить наличие аморфного состояния веществ. Доказано наличие в составе промышленных отходов минералов, ценных в техническом отношении при производстве вяжущих материалов и использовании их в качестве сорбентов. Рассчитана массовая доля стеклообразного компонента, составляющая половину массы доменного шлака ОАО «Запорожсталь» и шлака ПФНК.

– Химический элементный состав шлаков, зол и отвальных пород угледобычи конкретных промышленных объектов, определённый с помощью электронно-зондового микроанализа, позволил охарактеризовать техногенные материалы и их отдельные гранулометрические фракции с позиций токсичности.

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

– С помощью дериватографического анализа показано преобразование минералов терриконной породы при нагревании и способность углистой части породы к горению.

– Пополнена база данных по естественным радиационным полям. Установлено присутствие в техногенных материалах ЕРН: ^{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, неравномерность в распределении радионуклидов по терриконам и факторы, их определяющие. Определен ряд способности радионуклидов к миграции в отвальных породах угледобычи.

– Определены основные критерии использования техногенных материалов в качестве сырья цементного производства и в качестве сорбентов при очистке сточных вод: отсутствие токсичных элементов, присутствие в составе минералов с высокой гидравлической и сорбционной активностью, наличие аморфного состояния веществ, соответствие требованиям норм радиационной безопасности.

3 ОБОСНОВАНИЕ ФАКТОРОВ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Комплексная утилизация отходов производства и снижение уровня загрязнения окружающей среды являются важными составными частями экологической политики Украины. Эффективное использование отходов определяется многими факторами, среди которых наиболее важными являются проявление полезных в техническом аспекте свойств, отсутствие токсичности и химический состав отходов. Твердые отходы ряда отраслей промышленности могут использоваться в производстве вяжущих материалов по двум основным направлениям: в качестве сырьевого компонента производства портландцементного клинкера; в производстве шлакопортландцемента путем совместного помола цементного клинкера и шлака. В первом случае минералы техногенного сырья при высоких температурах спекания частично разлагаются с образованием оксидов, гидравлическая активность минералов имеет ограниченное значение. Таким образом, выбор первого направления утилизации промышленных отходов определяется их оксидным составом, который должен быть близок оксидному составу сырьевых компонентов, при производстве портландцементного клинкера – глинистой составляющей сырьевой смеси.

Второй вариант использования отходов в производстве вяжущих веществ предусматривает наличие в их составе минералов, обладающих гидравлическими свойствами, так как при отсутствии обжига количества стекловидной, кристаллической фаз и их минералогический состав остаются неизменными. Гидравлическая активность подразумевает способность взаимодействовать в тонкоизмельченном виде с водой и затвердевать, превращаясь в прочный камень. Тонкое измельчение техногенного сырья может привести к формированию скрытой активности.

Гидравлические свойства минералов отходов оказывают существенное влияние на качество шлакопортландцемента. Их можно оценить исходя из минерального и фазового состава и с помощью системы модулей. Расчётные формулы модулей и их величины, определяющие утилизацию шлаков в строительной индустрии, представлены в табл. А.4.

Оценка возможности использования промышленных отходов в качестве сырьевых компонентов производства портландцемента или компонента шлакопортландцемента осуществлялась по результатам рентгенофазового анализа (содержание оксидов в кристаллической части отходов) и по данным микрорентгеновского (элементного) анализа (массовые доли оксидов элементов во всем образце, включая аморфное состояние веществ). Согласно оксидным составам, рассчитывались модули фракций отходов, коэффициент качества КК и коэффициенты насыщения КН, величины которых сравнивались с их оптимальными интервалами, приведенными в табл. А.4. Исходя из оксидного состава и модульной характеристики, делался вывод о соответствии промышленных отходов требованиям, предъявляемым к сырьевым материалам производства вяжущих веществ.

3.1 Оксидный состав и характеристика гидравлических свойств отвального доменного шлака ОАО «Запорожсталь»

Оксидные составы фракций шлака, рассчитанные согласно элементному составу (табл. 2.8) и минералогическому составу (табл. 2.1), и модульная классификация приведены в табл. 3.1 [219, 223]. Согласно данным табл. 3.1 можно сделать вывод, что некоторые элементы находятся только в соединениях стеклообразного состояния. Это относится к железу, сере, калию, натрию, титану, меди и, частично, к магнию. Для всех фракций шлака массовая доля оксидов элементов в кристаллическом состоянии выше, чем в аморфном за исключением MgO.

Содержание оксида алюминия увеличивается во фракции > 20 мм в кристаллическом состоянии, и одновременно уменьшается его суммарный массовый вклад, что свидетельствует о резком снижении содержания Al₂O₃ в аморфной компоненте шлака.

В работе [223] проведено сравнение суммарного оксидного состава шлака ОАО «Запорожсталь» с данными для доменных шлаков других предприятий [37, 223, 267, 268]. Массовая доля большинства оксидов элементов совпадает с таковой для шлаков доменных производств разных регионов. Исключением являются SiO₂, Al₂O₃ и MgO, массовые доли которых выше, чем для других доменных шлаков. Для оксида SO₃ – противоположная тенденция.

Таблица 3.1

Массовая доля оксидов элементов во фракциях отвального доменного шлака ОАО «Запорожсталь» и их классификация по системе модулей

| Оксид | Массовая доля оксидов (%) во фракциях шлака (мм) по результатам анализа | | | | | |
|--------------------------------|---|-------|-------|-----------------------------------|-------|-------|
| | рентгенофазового | | | микрорентгеновского (элементного) | | |
| | < 0,63 | 2,5-5 | > 20 | < 0,63 | 2,5-5 | > 20 |
| SiO ₂ | 39,8 | 39,5 | 34,8 | 22,17 | 22,98 | 18,49 |
| CaO | 47,0 | 43,3 | 49,4 | 43,39 | 36,15 | 40,18 |
| Al ₂ O ₃ | 11,9 | 12,6 | 15,3 | 3,11 | 3,53 | 2,08 |
| Fe ₂ O ₃ | – | – | – | 1,31 | 0,94 | 0,26 |
| SO ₃ | – | – | – | 5,30 | 5,10 | 6,60 |
| MgO | 1,0 | 0,7 | 0,5 | 1,40 | 1,62 | 1,20 |
| K ₂ O | – | – | – | 0,64 | 0,69 | 0,40 |
| Na ₂ O | – | – | – | 0,45 | 0,51 | – |
| CuO | – | – | – | 0,63 | – | – |
| TiO ₂ | – | – | – | 0,28 | 0,30 | 0,17 |
| Модуль | Значение модулей для фракций шлака | | | | | |
| M _о | 0,93 | 0,84 | 1,0 | 1,68 | 1,38 | 1,99 |
| M _с | 3,34 | 3,13 | 2,27 | 5,02 | 5,14 | 7,90 |
| M _а | 0,30 | 0,32 | 0,44 | 0,14 | 0,15 | 0,11 |
| M _{гидр.} | 0,91 | 0,83 | 0,99 | 1,63 | 1,32 | 1,93 |
| M _{г.ж.} | – | – | – | 0,20 | 0,19 | 0,13 |
| M _{гл.} | – | – | – | 2,37 | 3,76 | 8,00 |
| КК | 1,50 | 1,43 | 1,87 | 2,16 | 1,80 | 2,35 |
| КН | 0,26 | 0,20 | 0,25 | 0,61 | 0,47 | 0,71 |
| КН по Ли-Паркеру | 37,46 | 34,51 | 42,77 | 65,15 | 52,30 | 73,90 |

Для кристаллической составляющей шлака содержание SiO₂ и Al₂O₃ находится в интервале соответствующих значений для различных доменных шлаков, немного занижено содержание MgO, отсутствуют оксиды SO₃ и Fe₂O₃.

3.1.1 Соответствие фракций отвального доменного шлака ОАО «Запорожсталь» требованиям, предъявляемым к сырьевым компонентам производства цементного клинкера. Суммарный оксидный состав шлака по основным элементам не соответствует среднему оксидному составу глин [267], используемых в производстве портландцемента. Однако, если опираться на ориентировочные требования к химическому составу глинистых пород для производства портландцемента [267], то можно прийти к выводу о неплохом соответствии оксидного состава шлака требованиям, предъявляемым к сырьевым глинистым компонентам. Согласно им содержание CaO не ограничивается, массовый вклад MgO должен быть не более 5 %,

K_2O и Na_2O – не более 3-4 %, массовая доля SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 должна обеспечивать получение необходимых значений M_c , $M_{гл.}$ и $КН$ в сырьевой смеси и в клинкере. Только по одному оксиду – SO_3 наблюдается превышение рекомендуемого массового вклада 1 %.

Нами показано [222, 223], что силикатный модуль кристаллической части шлака практически всех фракций укладывается в узкий интервал рекомендуемых значений M_c . Для общего оксидного состава гранулометрических фракций шлака значение M_c укладывается в широкий интервал значений. Величина глинозёмного модуля $M_{гл.}$, рассчитанная по данным элементного анализа, увеличивается с ростом крупности фракции и укладывается в широкий интервал значений $M_{гл.}$ для сырьевых компонентов. Коэффициенты насыщения $КН$ и $КН$ по Ли-Паркеру не достигают наименьшей границы оптимальных значений. Можно отметить достаточно высокое значение коэффициентов насыщения для фракции > 20 мм, соответственно, 71 % и 73,9 %.

Доменный шлак ОАО «Запорожсталь» является основным: $M_o > 1$. Согласно литературным данным [37] основные доменные шлаки содержат 44-48 % CaO , 35-38 % – SiO_2 и 5-10 % – Al_2O_3 . В рассматриваемом случае занижено содержание SiO_2 и Al_2O_3 . Кристаллическая часть является более кислой. Наиболее кислой является фракция 2,5-5,0 мм, самой основной – фракция > 20 мм.

Измерение кислотности пленочного слоя воды на поверхности твердых частиц показало, что частицы фракции $< 0,63$ мм имеют наиболее щелочную реакцию с $pH = 9,67$, для фракции 2,5-5 мм наблюдается сдвиг в кислую область при сохранении щелочной среды ($pH = 9,18$). Фракция > 20 мм из всех является наиболее кислой с $pH = 8,17$. Расхождение экспериментального определения pH и расчета M_o объясняется различием в степени гидролиза сложных двойных и тройных минералов фракций.

Расчёт $КК$ проводился по формуле, рекомендуемой при массовой доле MgO менее 10 % (табл. А.4). В зависимости от значения коэффициента качества $КК$ (табл. 3.1) доменные шлаки можно классифицировать на три сорта [269]. Три фракции шлака согласно общему оксидному составу (микрорентгеновский анализ) относятся к первому сорту шлаков, для которых $КК > 1,65$. $КК$ повышается для крупной фракции. Согласно ГОСТу 3476-74 содержание оксидов

должно быть следующим: $Al_2O_3 \geq 8,0$; $MgO \leq 15,0$; $TiO_2 \leq 2,0$. В рассматриваемом шлаке нарушена рекомендация по глинозёму.

В работе [37] отмечено, что к активным отвальным доменным шлакам относятся шлаки, содержащие более 42 % CaO, 4,5 % SO_3 и менее 1 % MnO. За исключением оксида SO_3 (превышение), для остальных компонентов массовый вклад практически соответствует оптимальному.

Согласно классификации доменных шлаков по минеральному составу [224] исследуемый шлак относится ко второй наиболее распространенной группе «Шлаки, не содержащие алюминатов», а именно геленитово-окерманитовые. При замене части обжигаемого глинистого компонента шлаком его гидравлические свойства практически теряют свое значение. Наиболее активными оказываются «свежие» отвальные шлаки с содержанием CaO 32-52 % (в исследуемом шлаке 36-43 %) и повышенным содержанием Al_2O_3 .

Глинозём при обжиге сырьевой смеси выделяется в чистом виде. Окерманит разлагается на C_2S и $MgO \cdot SiO_2$ (или C_2S , CaO и MgO) [249]. В интервале массового вклада MgO до 3 % оксид понижает вязкость расплава, это приводит к ускорению образования алита C_3S [249].

При малом содержании K_2O и Na_2O (≈ 1 %), как в рассматриваемом шлаке, щелочи могут вызывать благоприятные эффекты: ускорять превращение кварца в реакционноспособные кристобалит и тридимит и повышать растворимость кремнезема. В этих условиях синтез различных кальциевых соединений в шламе протекает более энергично [249].

Отрицательное действие при обжиге шлакосодержащей сырьевой смеси может оказывать оксид SO_3 . В сырьевой смеси рекомендуется [267] использовать шлаки с массовым вкладом серного ангидрида не более 3,5 %. При наблюдающемся превышении содержания SO_3 возможно ожидать образования серосодержащих соединений, наиболее стабильным из которых является сульфоалюминат кальция $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4$.

Использование доменного шлака вместо глинистого компонента сырьевой цементной смеси может сопровождаться более медленным реагированием двух- и трехкомпонентных минералов с известью, чем свободных оксидов при температуре 1200-1300 °С, эффект практически исчезает при 1450 °С [249]. Исследуемый шлак является

смешанным монокальциево-белитовым. Скорость минералообразования с участием монокальциевого компонента до 1300 °С больше, чем белитового, который участвует в образовании C_3S при температурах выше 1250 °С [249].

Термическая обработка шлака, вызывающая дополнительную кристаллизацию и уменьшение доли аморфного состояния, понижает реакционную способность шлаков по отношению к CaO , но в незначительной степени [249]. Повышение тонкости предварительного помола шлака способствует ускорению протекания реакций минералообразования.

Таким образом, по совокупности показателей оксидного состава и модулей отвалного доменного шлака ОАО «Запорожсталь» можно рекомендовать его использование в сырьевой смеси производства портландцементного клинкера при частичной замене глинистого компонента.

3.1.2 Оценка гидравлических свойств фракций отвалного доменного шлака ОАО «Запорожсталь» с целью их использования в производстве шлакопортландцемента. Сравнение оксидного состава фракций отвалного шлака ОАО «Запорожсталь» с оксидным составом цементного клинкера [224, 267], проведенное в работах [222, 223], показывает, что качественно шлак полностью соответствует портландцементному клинкеру. В количественных соотношениях, за исключением SiO_2 и Al_2O_3 , есть небольшие отклонения.

Отвалный доменный шлак обладает определенной гидравлической активностью, что подтверждается соотношением массовых вкладов главных оксидов фракций и расчетом модулей (табл. 3.1). Содержание кремнезёма меньше суммарного содержания оксида кальция и глинозёма. В подобном случае SiO_2 не тормозит процессы кристаллизации и гидратации соединений шлака.

Химический состав доменных шлаков как гидравлического компонента быстротвердеющих шлаковых цементов марок 400-500 чаще всего выражается основным модулем 0,95-1,2 и силикатным модулем 1,1-2,0 [29]. Однако в зависимости от свойств применяемых руд и топлива, значения модулей у доменных шлаков могут колебаться в достаточно широком интервале. Так, M_o может равняться значениям 0,65-1,3 и силикатный модуль $M_c = 1,2-7,0$ [29] и 1,7-3,5 [267]. Изученные фракции шлака укладываются в указанные пределы.

Модуль активности, согласно устаревшей классификации по [267], соответствует 3 сорту основных шлаков как активных минеральных добавок с величиной $M_a \geq 0,12$. Причем для кристаллической части шлака M_a существенно выше по всем фракциям и соответствует 1 сорту шлаков.

Величина $M_{\text{гидр.}}$ укладывается в оптимальный интервал только для крупной фракции доменного шлака. Для кристаллической части шлака $M_{\text{гидр.}}$ еще меньше.

Глинозёмный модуль всех фракций шлака высокий и возрастает с увеличением крупности фракции. Так как железо содержится только в аморфном состоянии компонентов шлака, то расчет $M_{\text{гл.}}$ невозможен для кристаллического состояния шлака.

Величина коэффициента насыщения, рассчитанного по сокращенной формуле, самая высокая ($KN = 0,71$) для фракции > 20 мм, однако она несколько ниже границ оптимального интервала 0,85-0,95 [267].

Использование фракций отвального шлака в качестве глинисто-железистой добавки не рекомендуется, так как величина $M_{\text{г.ж.}}$ меньше необходимого предела 0,45 [79].

Наиболее важным фактором, определяющим использование шлака как компонента шлакопортландцемента, является гидравлическая активность его минералов. Для исследуемого шлака характерны минералы трёх систем (табл. 2.1). К минералам системы CaO-SiO_2 относятся ранкинит $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$, бредигит $\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ и псевдоволластонит $\alpha\text{-CaO}\cdot \text{SiO}_2$. Ранкинит – трехкальциевый дисиликат гидравлическими свойствами не обладает. В отличие от него бредигит и псевдоволластонит гидратируются и твердеют. Бредигит является α -модификацией белита, имеющей высокую гидравлическую активность. Псевдоволластонит при комнатных температурах является метастабильной фазой, что обуславливает его гидравлическую активность. Минерал слабо гидролизуется и медленно твердеет [270].

Геленит $2\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$, относящийся к тройной системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, не обладает вяжущими свойствами, снижает качество алюминатного цемента. Окерманит $2\text{CaO}\cdot \text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$, относящийся к системе CaO-MgO-SiO_2 , проявляет незначительную гидравлическую активность. Пироксены гидравлическими свойствами не обладают [270].

Согласно результатам рентгенофазового анализа фракция < 0,63 мм на 26 % состоит из гидравлически активных минералов. По результатам петрографического анализа доля гидравлически активных минералов имеет разброс 25-35 %. Низкодисперсная фракция > 20 мм на 42 % состоит из гидравлически активных минералов (данные рентгенографии) и соответственно 40-50 % – по данным петрографии. Определенный вклад в повышение гидравлической активности обеих фракций вносит шлаковое стекло с содержанием 10- 15 %. Фракция шлака > 20 мм, кроме того, характеризуется наименьшим значением эффективной удельной радиоактивностью. Исходя из этого, в производстве шлакопортландцемента можно рекомендовать отвальный шлак ОАО «Запорожсталь», причем более предпочтительным является утилизация фракции > 20 мм. При твердении шлакопортландцемента наличие кристаллических силикатов кальция обуславливает возможность протекания реакций их гидратации с образованием гидросиликатов кальция, а также взаимодействия кремнезёма и глинозёма шлакового стекла с выделяющимся гидроксидом кальция.

Результаты изучения химико-минералогического состава отвального доменного шлака ОАО «Запорожсталь» положены в основу разработки способа производства радиационно безопасного шлакопортландцемента [271]. Определенная фракция отвального доменного шлака используется и в качестве сырья вместо части глинистого компонента, и как гидравлически активная добавка при совместном помолу клинкера и шлака.

3.2 Оксидный состав и характеристика золошлаковых отходов по системе модулей и по наличию гидравлических свойств

Результаты химического анализа (табл. 3.2), согласно ДСТУ 3305.2-96, показывают, что основным оксидом в золошлаковых отходах Славянской ТЭС и Эсхаровской ГРЭС-2 является SiO₂. Затем по уменьшению массового вклада следуют Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO и MgO. При укрупнении фракций увеличивается массовый вклад SiO₂ (на 7 %), Al₂O₃ (на 17,7 %) и CaO (на 27,7 %). Одновременно уменьшается вклад оксидов Fe₂O₃ (на 18,6 %) и MgO (на 38,3 %).

**Результаты химического анализа (массовая доля, %) золошлака
Славянской ТЭС и Эсхаровской ГРЭС-2 [239-241]**

| Оксид, показатели | Золошлак Славянской ТЭС, фракции | | | Шлак Эсхаровской ГРЭС-2 |
|--------------------------------|--|---------|----------|-------------------------------|
| | <5 мм | 5-10 мм | 10-20 мм | |
| SiO ₂ | 54,3 | 58,4 | 58,4 | 63,8 |
| Al ₂ O ₃ | 21,3 | 24,4 | 25,9 | 18,5 |
| Fe ₂ O ₃ | 11,3 | 11,5 | 9,36 | 10,7 |
| CaO | 2,79 | 2,79 | 3,86 | 3,6 |
| MgO | 1,33 | 1,20 | 0,82 | 1,13 |
| Δm _{прк} | 4,65 | прирост | 0,63 | прирост |
| Модуль | Значение модулей для фракций золошлака | | | |
| M _п | 0,186 | 0,173 | 0,157 | 0,174 |
| M _о | 0,054 | 0,048 | 0,055 | 0,057 |
| M _а | 0,39 | 0,42 | 0,44 | 0,29 |

* Δm_{прк} – потери при прокаливании

Свойства золошлаков можно охарактеризовать с помощью системы модулей (табл. 3.2). В работах [239, 241] нами рассчитаны модуль основности M_о, активности M_а (табл. 3.1) и плавкости M_п, [272]:

$$M_{п} = (\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) : (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3), \quad (3.1)$$

С понижением M_п повышается температура плавления золы и уменьшается ее микропористость [59]. Причем адсорбционная активность и микропористость зол гораздо больше зависит от M_п, чем шлаковых частиц. Для M_п золы 0,157-0,186 адсорбционная ёмкость зольных частиц будет составлять 6,5-7,0 мг-экв/100 г, а количество пористых частиц – 18-19 %.

При использовании зол ТЭС в лёгких бетонах необходимо учитывать их водонасыщение, падение M_п будет способствовать меньшему водонасыщению лёгких бетонов. Следовательно, из исследованных фракций более пригодными для использования в бетонах являются фракции 5-10 мм и 10-20 мм.

Значение M_п шлака Эсхаровской ГРЭС-2 близко к таковому для фракции 5-10 мм Славянской ТЭС. Вместе с тем по оксидному составу имеются некоторые отличия: существенно увеличена массовая доля SiO₂ и снижена доля Al₂O₃ в шлаке Эсхаровской ГРЭС-2.

Установлено [35], что чем больше M_o и M_a , тем выше химическая активность и сильнее выражены гидравлические свойства золошлаков, тем легче идет процесс гидратации зольного стекла в щелочной и в сульфатно-щелочной среде.

По значению модулей основности, активности и по химическому составу (табл. 3.2) все исследованные фракции золошлаков относятся к группе сверхкислых топливных шлаков [35]. При этом наибольшее содержание гидравлически активных минералов наблюдается для фракции 10-20 мм Славянской ТЭС, которая может применяться в качестве вяжущего компонента сырьевой смеси производства цемента, так и в качестве наполнителя в бетонах.

Возможность использования шлаков ТЭС в качестве искусственного заполнителя бетонов не оспаривается. В данном случае термически и механически дробленные зёрна неправильной формы могут быть основным заполнителем, частично заменять щебень (20-60 %), либо служить для улучшения гранулометрии мелких песков. Гранулометрия шлаков очень важна, особенно при их использовании в качестве основного заполнителя.

Измерение кислотности пленочного слоя воды на поверхности твердых частиц показало, что частицы фракции < 5 мм и 5-10 мм имеют кислую реакцию: рН соответственно равен 4,47 и 4,22. Для частиц фракции 10-20 мм пленочная поверхностная вода практически нейтральная, значение рН = 5,82 близкое к таковому для дистиллированной воды.

3.3 Оксидный состав и характеристика отходов угледобычи по системе модулей и наличию гидравлических свойств

3.3.1 Оксидный состав и характеристика гидравлических свойств горелых пород шахты «Ольховатская». Оксидные составы фракций горелой породы, рассчитанные согласно элементному (табл. 2.18) и рентгенофазовому анализу (табл. 2.6), и модульная классификация приведены в табл. 3.3. Согласно данным табл. 3.3 можно сделать вывод, что элементы: кальций, магний, сера и титан находятся только в соединениях стеклообразного состояния.

Таблица 3.3

Процентное содержание оксидов элементов в образцах разных фракций горелой породы шахты «Ольховатская» и величина их модулей [207]

| Оксид | Массовая доля оксидов (%) во фракциях горелой породы (мм) по результатам анализа | | | | | |
|--------------------------------|--|-------|-------|---------------------|-------|-------|
| | рентгенофазового | | | микрорентгеновского | | |
| | < 0,63 | 2,5-5 | > 20 | < 0,63 | 2,5-5 | > 20 |
| SiO ₂ | 51,6 | 56,48 | 60,4 | 57,77 | 43,94 | 39,34 |
| Al ₂ O ₃ | 21,92 | 26,65 | 23,63 | 14,06 | 21,96 | 18,09 |
| Fe ₂ O ₃ | 7,79 | 6,5 | 2,96 | 12,00 | 15,17 | 23,14 |
| CaO | – | – | – | 0,31 | 0,69 | 4,29 |
| K ₂ O | 4,65 | 6,03 | 5,44 | 1,10 | 4,28 | 2,36 |
| Na ₂ O | 1,04 | 0,27 | – | 0,31 | 0,74 | 0,92 |
| MgO | – | – | – | 0,73 | 0,58 | 0,93 |
| SO ₃ | – | – | – | 1,18 | 4,30 | 3,08 |
| TiO ₂ | – | – | – | 0,90 | 1,53 | 1,22 |
| MnO | – | – | – | – | – | 0,22 |
| Модуль | Значение модулей для фракций горелой породы | | | | | |
| M ₀ | – | – | – | 0,012 | 0,016 | 0,065 |
| M _a | 0,42 | 0,47 | 0,39 | 0,24 | 0,50 | 0,46 |
| M _c | 1,73 | 1,70 | 2,27 | 2,22 | 1,18 | 0,95 |
| M _{г.ж.} | 0,58 | 0,59 | 0,44 | 0,45 | 0,85 | 1,05 |

Содержание оксидов элементов укладывается в интервалы, определяемые для различных угольных месторождений бывшего СССР [37]. Однако содержание Fe₂O₃ для фракции > 20 мм находится на уровне нижнего предела интервала.

Проведенное нами сравнение [206, 207] оксидного состава горелых пород с данными для угольных пород Донецкого угольного бассейна [79] показало, что содержание SiO₂ меньше нижнего значения интервала (53,1-73,5 %) для фракции < 0,63 мм. Содержание Al₂O₃ находится на достаточно высоком уровне по данным рентгенофазового анализа, интервал по литературным данным 14,22- 27,91 %. Содержание CaO должно составлять от 0,27-3,21 %, но в кристаллической части исследованных фракций известь отсутствует. Разброс литературных значений для Fe₂O₃ составляет 5,55- 12,18 %, поэтому фракции < 0,63 мм и 2,5-5 мм попадают в данный интервал.

Характеристика горелых пород по химическому составу не является исчерпывающей для оценки их качества. Важными показателями являются химическая и гидравлическая активность горелых

пород, которые можно охарактеризовать по системе модулей [79]. Использование $M_{г.ж.}$ целесообразно, так как горелая порода относится к железистой. Согласно модульной классификации (табл. 3.3) химическая активность пород тем больше, чем выше значение M_a и ниже M_c . Величина силикатного модуля укладывается в предел до 2,4 для кислых скрытоактивных пород [79].

Классификация образцов по активности как железистых горелых пород (значение $M_{г.ж.}$) показывает, что все три фракции горелой породы относятся к высокоактивным ($M_{г.ж.} > 0,45$). Предположительно наиболее активной является фракция > 20 мм. Высокая активность фракций определяется присутствием аргиллитов [79], что подтверждается минералогическим составом породы (табл. 2.6), присутствием алюмосиликатов натрия (альбит) и калия (иллит).

Расчет модулей по содержанию элементов показывает, что их значения изменяются по фракциям горелой породы. Максимальное значение M_a для фракции 2,5-5 мм, максимальное значение $M_{г.ж.}$ для фракции > 20 мм.

Наличие высокоактивных модификаций кремнезёма, глинозёма и железистых окислов в горелой породе подтверждает возможность использования ее в качестве пуццоланово-глинитного компонента строительных материалов. Активные формы оксидов при твердении образуют в реакциях с известью цементирующие новообразования.

3.3.2 Оксидный состав и характеристика гидравлических свойств негорелых пород угледобычи. Оксидные составы неуглеродной части негорелых пород шахт им. Я. М. Свердлова и «Хмельницкая», рассчитанные согласно элементному составу (табл. 2.19), и модульная классификация приведены в табл. 3.4.

Таблица 3.4

Относительное содержание оксидов элементов в неуглеродной части отвальных пород и их классификация по системе модулей [208, 245, 273]

| Оксид | Массовая доля, % оксидов элементов | | | | | |
|--------------------------------|---|-------------------|--|--------------------------------------|--|---------------------------------------|
| | Отвальная порода шахты им. Я. М. Свердлова | | | Отвальная порода шахты «Хмельницкая» | | |
| | микрорентгеновский анализ | | | микрорентгеновский анализ | | химический анализ |
| | до спекания | | после спекания | до спекания | после спекания | после спекания |
| | общая | в крупной фракции | | | | |
| Na ₂ O | 0,60 | – | 1,099 | 0,36 | 0,670 | – |
| K ₂ O | 4,82 | 2,660 | 3,062 | 2,16 | 3,553 | – |
| MgO | 1,53 | 4,663 | 1,102 | 0,54 | 2,544 | – |
| CaO | 1,62 | 18,137 | 2,205 | – | – | 0,63 |
| SiO ₂ | 50,97 | 40,784 | 42,737 | 35,28 | 66,877 | 63,4 |
| Al ₂ O ₃ | 22,08 | 20,265 | 39,558 | 16,18 | 21,775 | 22,3 |
| SO ₃ | 4,85 | 0,857 | – | 2,10 | – | – |
| Cl ₂ O | 0,06 | – | – | 0,22 | – | – |
| TiO ₂ | 1,20 | – | 0,603 | 1,49 | 0,708 | – |
| FeO | 10,96 | 12,615 | 9,634 (Fe ₂ O ₃) | 2,77 | 3,867 (Fe ₂ O ₃) | 8,1 (Fe ₂ O ₃) |
| CuO | 1,12 | – | – | 1,12 | – | – |
| MnO | 0,19 | – | – | – | – | – |
| Модуль | Модульная классификация отвальных негорелых пород | | | | | |
| M _a | 0,43 | 0,50 | 0,93 | 0,46 | 0,33 | 0,35 |
| M _c | 2,31 | 2,01 | 1,08 | 2,18 | 3,07 | 2,84 |
| M _{гл} | 2,01 | 1,61 | 4,11 | 5,84 | 5,63 | 2,75 |
| M _{г.ж.} | 0,65 | 0,81 | 1,15 | 0,54 | 0,38 | 0,48 |

Сравнение полученных данных с литературными по оксидному составу глин, используемых в качестве сырьевого компонента в производстве портландцементного клинкера, показывает, что в исследуемых породах завышено содержание оксида Al₂O₃ (1,16- 20,28 % [267]) и Fe₂O₃ для шахты им. Я. М. Свердлова (4,04-9,15 % [267]). Содержание CaO, MgO и SiO₂ укладывается в рекомендуемые интервалы. Малое содержание основных оксидов кальция и магния и большое – кислых оксидов кремния и алюминия свидетельствуют о кислой природе отвальных пород. Спеченная порода относится к ультракислой.

Гидравлическая активность пород была охарактеризована при помощи системы модулей (табл. 3.4). Согласно величине M_a порода шахты им. Я. М. Свердлова относится к I сорту кислых шлаков (M_a ≥

0,4); порода шахты «Хмельницкая» относится ко II классу кислых шлаков ($M_a \geq 0,33$).

Для реализации отходов в производстве строительных материалов силикатный модуль M_c должен иметь оптимальные значения 1,7-3,5 [263]. Высвобождение оксида Al_2O_3 после прокаливания породы шахты им. Я. М. Свердлова несколько уменьшает величину M_c (до 1,08).

Глинозёмный модуль $M_{гл}$ пород, используемых в производстве портландцементного клинкера, должен укладываться в интервал 1,0-2,5 [267]. Для породы шахты «Хмельницкая» его величина превышает границу оптимального интервала.

Классификация образцов как железистых пород показывает, что все образцы относятся к высокоактивным, при этом $M_{г.ж.} > 0,45$ [79]. Предположительно наиболее активной является спеченная порода шахты им. Я. М. Свердлова.

Высокие концентрации стеклофазы, оксидов алюминия и железа(III), большие значения модулей $M_{гл}$, $M_{г.ж.}$ обуславливают возможность их применения в производстве портландцементного клинкера в сырьевой смеси вместо глинистого компонента, глинозёмистого цемента, в качестве корректирующих или активных добавок к портландцементному клинкеру или в производстве известково-шлакового вяжущего.

3.3.3 Петрографическое исследование гидравлических свойств спеченных образцов отвальных пород угледобычи. С целью изучения поведения минералов и аморфной фазы отвальных пород при высокой температуре, например, в условиях обжига сырьевой смеси производства цементного клинкера, проведено прокаливание при $t_{max} = 1580$ °С в течение 10 ч в окислительной среде (O_2 и CO_2). Результаты эксперимента описаны в работах [208, 245, 273]. Оксидный состав, рассчитанный на основании элементного состава спеченных образцов, приведен в табл. 3.4.

Поверхность спеченных образцов теряет свою слоистую структуру. Породы после спекания представляют плотные стеклообразные массы с отдельными порами и не полностью однородной структурой (рис. 3.1), что отмечается присутствием вкраплений и различной окраской.

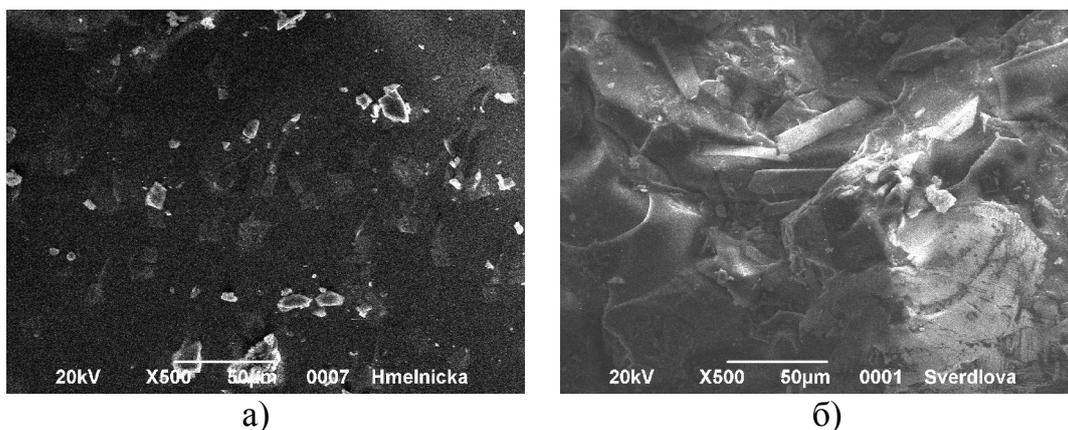


Рис. 3.1. Микрофотографии поверхности спеченных образцов отвальных пород при увеличении в 500 раз: а – шахта «Хмельницкая», б – шахта им. Я.М. Свердлова

Исследуемые ультракислые породы образуют кислые расплавы с содержанием SiO_2 , превышающим таковое для трисиликата $\text{O/Si} + \text{Al} + \text{Ti} \leq 2,67$ [224]. С увеличением кислотности резко возрастает вязкость и уменьшается кристаллизационная способность силикатных расплавов. Высоковязкие кислые расплавы обычно затвердевают с образованием стекла, что подтверждено исследованием шлифов при петрографическом анализе.

Проба спеченной породы шахты им. Я.М. Свердлова представлена образцом чёрного цвета. Проба неоднородна по микроструктуре и состоит из корунда, железистых шпинелидов (магнетит) и стеклофазы (рис. 3.2). Корунд присутствует в виде изометричных, неправильной формы зёрен размером до 3,2 мм (преобладающий размер 0,08-0,8 мм). Кристаллы корунда в виде призм наблюдаются в стекле, длина их достигает 320 мкм при ширине 32 мкм. Количество корунда варьирует в интервале 15-20 %.

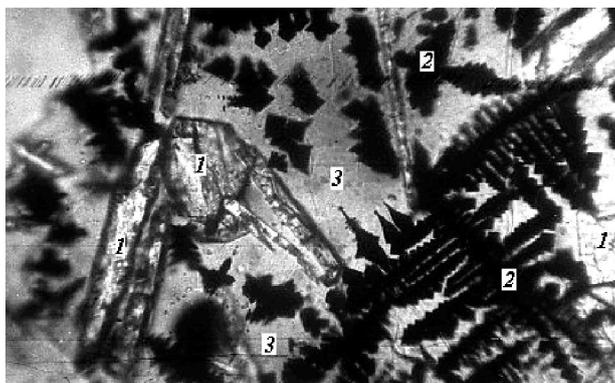


Рис. 3.2. Образец пробы спеченной породы шахты им. Я.М. Свердлова: 1 – корунд; 2 – магнетит; 3 – стеклофаза

Стекло бесцветное, желтоватое, участками – буроватое и бурой окраски, средний показатель светопреломления $N_{\text{ср.}} \sim 1,525 \pm 0,005$.

В стекле наблюдаются выделения железистых шпинелидов по составу близких к магнетиту $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ в виде дендритных, скелетных форм и идиоморфных кристаллов размером 10-40 мкм, максимум 80 мкм. Различаются редкие тонкие игольчатые кристаллы муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ до 150 мкм длиной.

Проба спеченной породы шахты «Хмельницкая» характеризуется присутствием обломков чёрного цвета с бурыми полосами, со стеклянным блеском. Основную массу пробы (рис. 3.3) составляет стеклофаза от бесцветной до желтовато-буроватой, желтовато-зеленоватой с $N_{\text{ср.}} \sim 1,535 \pm 0,005$.

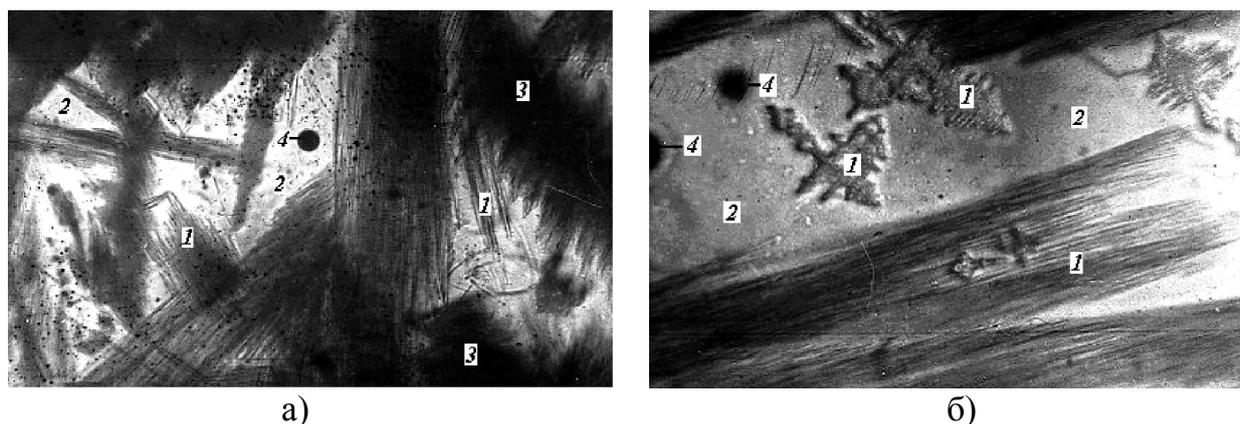


Рис. 3.3. Образец пробы спеченной породы шахты «Хмельницкая»: 1 – муллит (б – дендритные формы); 2 – стеклофаза; 3 – пироксены; 4 – металл

В стекле наблюдаются выделения кристаллов – игольчатые, удлинённо-призматические, перистые, иногда субпараллельные, муллита – $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ до 6 мм в длину (преобладает 0,2-1,3 мм) при ширине 4-20 мкм. Муллит имеет показатели преломления: минимальный $N_p \geq 1,658$, максимальный N_g до 1,69. Несколько повышенные показатели преломления и среднего двупреломления $N_g - N_p = 0,032$ (вместо низкого 0,012) свидетельствуют о присутствии в твёрдом растворе незначительного количества оксидов железа [237]. Количество муллита в разных участках шлака варьирует от 5-10 % до 50-60 %.

В некоторых участках наблюдаются зеленовато-буроватые перистые выделения пироксенов: диопсида и геденбергита. Также присутствуют железистые шпинелиды (от герценита $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ до магнетита $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Преобладают шпинелиды по составу близкие к

магнетиту, образующие идиоморфные кристаллы до 20 мкм размером, дендритные и скелетные выделения. Встречаются следы (меньше 1 %) округлых металловидных выделений (Fe), толочней рутила (TiO₂) и зёрен гематита.

Результаты петрографического исследования отвальных пород терриконов после спекания приведены в табл. 3.5.

Таблица 3.5

Результаты петрографического исследования спеченных образцов отвальных пород терриконов

| Минералы, фазы | Массовая доля, % | |
|--|----------------------------|----------------------------|
| | порода шахты им. Свердлова | порода шахты «Хмельницкая» |
| Пироксены (диопсид – геденбергит) | – | 3-5 |
| Железистые шпинелиды (магнетит) | 10-15 | 5-7 |
| Корунд (α -Al ₂ O ₃) | 30-50 | – |
| Муллит (3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂) | следы | 30-35 |
| Стеклофаза | 40-60 | 55-60 |

Появление корунда, муллита и пироксенов вызвано протеканием ряда высокотемпературных реакций: термического разложения мусковита и клинохлора, образования оксидов элементов и их модифицирования; реакций между кварцем и образовавшимися оксидами. Однако относительно состава высокотемпературных фаз смесей глинистых минералов нет надежных данных. Можно предположить образование в качестве первичных фаз иных соединений, чем при обжиге отдельных минералов [249].

3.3.4 Оценка гидравлической активности отходов угледобычи. Химический и минералогический состав горелых и негорелых отвальных пород угледобычи позволяет рассчитывать на их использование в производстве цемента. Однако при этом необходимо дополнительно учитывать ряд факторов: способность сырья распадаться на оксиды при относительно низких температурах, отсутствие образования промежуточных труднорастворимых соединений, скорость взаимодействия компонентов с CaO, возможности уменьшения энергопотерь. О проявлении отдельных факторов можно судить косвенно. Так, например, низкое содержание оксидов щелочных металлов и магнезия в исследованных породах не будет предрас-

полагать к образованию при обжиге неравновесных соединений, затрудняющих образование C_3A и C_3S . Снижение энергопотерь прогнозируется при сгорании в печи углистой части породы.

Экспериментальные результаты по поглощению CaO породами угледобычи представлены в табл. 3.6.

Таблица 3.6

Активность пород угледобычи по поглощению CaO [207, 245, 253]

| Время контакта породы с раствором CaO , сут. | Содержание CaO в растворе, % | Величина поглощения CaO , % | Величина поглощения CaO , мг/г |
|--|--------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| Горелая порода шахты «Ольховатская» | | | |
| 1 | 3,5 | 2,125 | 211,4 |
| 3 | 2,375 | 3,25 | 323,4 |
| Негорелая порода шахты «Хмельницкая» | | | |
| 1 | 3,0 | 2,625 | 261,2 |
| 3 | 2,0 | 3,625 | 360,7 |
| Негорелая порода шахты им. Я.М. Свердлова | | | |
| 1 | 3,625 | 2,0 | 199,0 |
| 3 | 3,0 | 2,625 | 261,2 |

Сравнение полученных данных с имеющимися в литературе показывает, что величина поглощения CaO велика и превышает таковые значения для глиежей – 30 мг/г за 30 суток, горелых пород терриконов – 50 мг/г, кремнеземистых, железистых горелых пород Кузбасса – 40-130 мг/г извести [79] и зол и шлаков (41-113 мг/г [274]). Поглощительная способность изученных отвальных пород сравнима с количественными показателями для кислых гидравлических добавок: опаловидных пород (трепелов, диатомитов, опок) – 250-400 мг/г [275]. Столь высокая поглощительная способность свидетельствует о значительной гидравлической активности и возможности использования терриконных пород в качестве активных добавок к цементному клинкеру, которые должны поглощать не менее 50 мг/г извести за 30 суток [267].

Гидравлическая активность пород обычно коррелирует с ее сорбционной ёмкостью, которая зависит от следующих факторов: температуры обжига, содержания углистых примесей, адсорбционной активности глинисто-сланцевых пород и др. На практике прослеживается прямая взаимосвязь между содержанием угля в породе и

адсорбционной активностью. Адсорбционную активность пород определяли спектрофотометрически по поглощению метиленового синего (МС). Статическую обменную ёмкость (СОЕ) пород угледобычи при поглощении МС определяли по формуле (2.4).

Горелая порода шахты «Ольховатская». Гидравлическая активность горелых пород обусловлена содержанием в них активных форм SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 , вступающих в реакцию с известью. По данным [79] в горелых породах содержится достаточно большое количество активного кремнезема до 6,75 %. Значения массовых вкладов активных оксидов в породах находятся в соответствии с фиксацией CaO из водного раствора. Пределы колебаний поглощения извести горелыми породами достаточно широкие, так как они являются смешанными породами и содержат глинитные, железистые и кремнеземистые гидравлические добавки в различных концентрациях. Обжиг углесодержащих шахтных пород в терриконах при температурах 600-1000 °С приводит к переводу оксидов кремния, алюминия и железа в активные модификации, способные к взаимодействию с известью. Обожжённые глины и глинисто-песчанистые сланцы характеризуются величиной поглощения извести в пределах 40-150 мг/г [79]. Полученная в работе [207] величина поглощения извести горелой породой определена за 3 суток, что необходимо учитывать при сравнении с литературными данными.

Высокая гидравлическая активность горелой породы подтверждена в опытах по определению адсорбционной активности [207]. Ранее было сделано предположение о высокой температуре самообжига в терриконе, что косвенно подтверждено окраской породы, отсутствием метакаолинита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и силлиманита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, низким водопоглощением. Поэтому адсорбционная активность породы определяется суммой других факторов за исключением присутствия несгоревшего угля.

Экспериментальные результаты по определению адсорбционной активности горелой породы приведены в табл. 3.7. Изменение оптической плотности раствора МС по сравнению с исходным значением $D = 1,1$ ($C_{\text{МС}} = 0,01$ г/л) лежит в интервале 0,61-1,096. За 3 суток оптическая плотность уменьшилась на 99,6 %. По величине разности оптических плотностей исследованную горелую породу «Ольховатская» можно отнести к группе адсорбентов, характеризующихся очень высокой адсорбционной активностью и величиной

ёмкости поглощения 5-30 мг-экв [79]. Соответственно потери при прокаливании для рассматриваемой классификационной группы составляют 2-14 % на сухое вещество [79].

Таблица 3.7

Адсорбция МС породами угольных терриконов [207, 245, 253]

| Время контакта с раствором МС | Оптическая плотность, <i>D</i> | <i>C</i> ₂ , г/л | СОЕ, мг/г |
|---|-----------------------------------|-----------------------------|-----------|
| Горелая порода шахты «Ольховатская» | | | |
| 15 мин. | 0,490 | 0,0041 | 0,59 |
| 1 ч. | 0,275 | 0,00235 | 0,765 |
| 24 ч. | 0,016 | 0,00025 | 0,975 |
| 3 сут. | 0,004 | 0,0002 | 0,98 |
| Негорелая порода шахты «Хмельницкая» | | | |
| 15 мин. | 0,385 | 0,00325 | 0,675 |
| 1 ч. | 0,173 | 0,00155 | 0,845 |
| 24 ч. | 0,055 | 0,0006 | 0,94 |
| 3 сут. | 0,002 | 0,0001 | 0,99 |
| Негорелая порода шахты им. Я.М. Свердлова | | | |
| 15 мин. | 0,405 | 0,0034 | 0,66 |
| 1 ч. | 0,382 | 0,0032 | 0,68 |
| 24 ч. | 0,084 | 0,0008 | 0,92 |
| 3 сут. | 0,007 | 0,00023 | 0,977 |

Полученные значения СОЕ (табл. 3.7) не являются предельными, малая величина СОЕ обусловлена низкой начальной концентрацией МС. О высокой сорбционной ёмкости горелой породы свидетельствует величина эффективности сорбционной очистки раствора индикатора: в течение 15 мин. она достигает 59 %, за сутки выходит на максимально высокое значение 97,5 %. Высокую сорбционную способность горелой породы на фоне отсутствия углистых примесей и эффективного самообжига можно объяснить присутствием глинистых частиц в высокодисперсном состоянии.

Таким образом, высокие значения гидравлической и адсорбционной активности обожженной породы позволяют рассматривать ее как активную минеральную добавку к цементам и активный минеральный адсорбент – микронаполнитель для асфальтовых вяжущих.

Негорелые породы терриконов. Экспериментальные результаты по определению количества поглощённой извести негорелыми породами терриконов представлены в табл. 3.7. Высокая гидравлическая активность шахтных пород косвенно подтверждается определением адсорбционной активности. В рассматриваемом случае

присутствие углистых частиц незначительно повышало сорбционную ёмкость породы. Изменение оптической плотности раствора МС по сравнению с исходным значением оптической плотности $D = 1,1$ ($C_{МС} = 0,01$ г/л) лежит в интервале 0,715-1,098. За 3 суток оптическая плотность максимально уменьшается на 99,8 %. По величине разности оптических плотностей исследованные породы можно отнести к группе адсорбентов, характеризующихся очень высокой адсорбционной активностью. Полученные в эксперименте значения СОЕ (рис. 3.4) не являются предельными, малая величина СОЕ обусловлена низкой начальной концентрацией МС. О высокой сорбционной ёмкости отвальной породы свидетельствует величина эффективности сорбционной очистки раствора индикатора: в течение 15 мин. она достигает 67,5 %, за 3 суток выходит на максимально высокое значение 99 %.

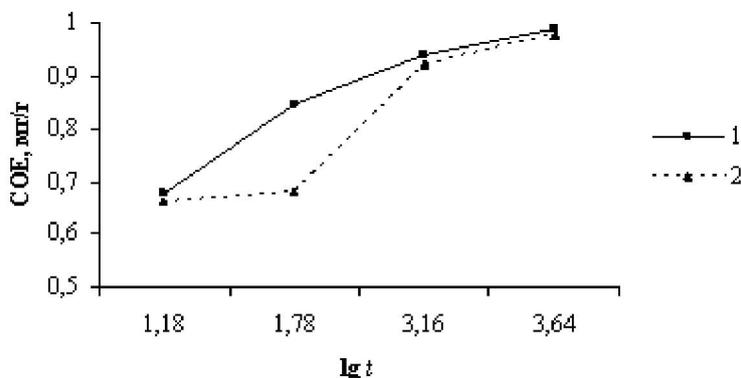


Рис. 3.4. Изменение СОЕ отвальных пород угледобычи во времени: 1 – порода шахты «Хмельницкая»; 2 – порода шахты им. Я.М. Свердлова

3.4 Выводы

– Теоретически и экспериментально обоснованы принципы определения явной и скрытой химической, сорбционной и гидравлической активности соединений твердых промышленных отходов, обуславливающие направления их практического использования как ценного техногенного сырья.

– Выявлены основные качественные и количественные критерии практической утилизации техногенных отходов в производстве вяжущих материалов: соотношение оксидов главных элементов, соответствие модульной классификации и величинам коэффициентов качества и насыщения, наличие гидравлически активных минералов.

– На примере компонентов технологически измененного радиационного фона – образцов твердых промышленных отходов конкретных предприятий обоснованы принципы выбора направления использования отходов в производстве вяжущих материалов с учетом радиационной безопасности получаемого продукта.

– Показано, что 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.

– Высокий массовый вклад гидравлически активных минералов в золошлаковых отходах топливной энергетики (фракции 10-20 мм шлака Славянской ТЭС) определяет целесообразность их применения в качестве вяжущего компонента сырьевой смеси производства цемента и в качестве наполнителя бетонов.

– Обоснован широкий выбор направлений использования отвальных пород угледобычи в производстве вяжущих веществ. Горелые породы терриконов (шахта «Ольховатская») можно использовать в качестве пуццоланово-глинитного компонента к цементам и активного минерального адсорбента – микронаполнителя асфальтовых вяжущих. Негорелые породы терриконов (шахты им. Я. М. Свердлова и «Хмельницкая») рекомендовано использовать в составе сырьевой смеси производства глиноземистого и портландцементного клинкера вместо глинистого компонента, в качестве корректирующих или активных добавок к портландцементному клинкеру, в производстве известково-шлакового вяжущего.

4 СОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ШЛАКОМ НА ОСНОВЕ ДИОПСИДА

4.1 Оптимизация условий активации шлаков производства ферросплавов

Кристаллический диопсид является химически инертным веществом. Высокие температуры технологического процесса получения ферроникеля приводят к перекристаллизации его кристаллической структуры, то есть к сокращению количества дефектов кристаллической решетки и свободных валентностей. Наличие же аморфного состояния предполагает повышенную внутреннюю энергию, более высокий потенциал к взаимодействиям и способность шлака к сорбции. Однако аморфная фаза составляет меньшую массовую часть шлака [276, 277]. Поэтому для повышения сорбционной способности шлака использовалась его предварительная химическая активация в растворах кислот и щелочи NaOH при разных температурах. Сорбционные характеристики необходимо проверять на измельченном образце шлака. Измеренные показатели твердости диопсида следующие: твердость по шкале Мооса 6,9-7,2, это соответствует микротвердости по шкале А.С. Поваренных 10000-146000 МПа и классу твердости по М.М. Хрущову 70-79 [224]. Столь высокие показатели твердости свидетельствуют о прочности химических связей, отсутствии дефектности структуры, малом количестве примесей и повышенной плотности дислокаций. Истинная плотность шлака 3 г/см^3 , насыпная плотность – $1,6 \text{ г/см}^3$. Шлак имеет предел прочности на раздавливание 16,6 %, на износ – 13,5 %. Пористость частиц шлака колеблется в пределах 10,5-11,7 %. Частицы размолотого шлака имеют угловатую форму с минимальным размером 0,315 мм. Фракционный состав шлака представлен в табл. 4.1. При использовании шлака в качестве сорбента эти свойства будут обеспечивать высокие физико-механические характеристики слоя сорбента, отсутствие слеживаемости и размытия зерен.

Неорганическая природа шлаков предрасполагает к сорбции минеральных соединений. Описаны примеры сорбции шлаками ионов металлов [123, 124, 135, 278]. Однако остается открытым вопрос о возможности адсорбции на шлаках органических соединений, в малых

количествах, содержащихся в водопроводной воде после всех стадий очистки.

Таблица 4.1

Фракционный состав шлака

| Размер частиц, мм | Содержание, % |
|-------------------|---------------|
| 3,0-2,5 | 6,8 |
| 2,5-2,0 | 4,0 |
| 2,0-1,6 | 9,4 |
| 1,6-1,2 | 22,9 |
| 1,2-0,8 | 30,9 |
| 0,8-0,5 | 19,2 |
| 0,5-0,315 | 6,1 |
| 0,315 | 0,8 |

В работах [279-281] изучена сорбционная способность фракций шлака 0,8-0,315 мм по отношению к метиленовому синему (МС) с помощью спектрофотометра СРЕКОЛ 11. Шлак предварительно подготавливали к сорбции выдержкой в течение суток в воде, растворах кислот или щелочи NaOH (объем 20 мл) при разных температурах. Сорбцию проводили в статических условиях. Соотношение шлака и раствора ($C = 0,01$ г/дм³) МС 5 г : 100 мл. Время выдержки 3 сут. согласно литературным данным [282] вполне достаточно для установления обменного равновесия при сорбции органического вещества на сорбенте неорганической природы. Результаты эксперимента приведены в табл. 4.2 [277, 280, 281, 283].

Активация шлака как сорбента в растворах кислот более эффективна по сравнению со щелочной обработкой и вымачиванием в воде. Для исследованных кислот наивысшая СОЕ и эффективность извлечения МС из раствора достигаются при предварительной выдержке в 1 Н растворе серной кислоты. По-видимому, концентрация кислоты 1 Н является оптимальной, так как ее повышение вызывает излишний расход реактива, а уменьшение снижает ёмкость шлака.

Изучена зависимость эффективности активации шлака от температуры. При активации водой СОЕ и эффективность извлечения МС из жидкой фазы меняются незначительно. Максимум эффективности активации достигается при 40 °С, однако СОЕ при этом повышается лишь на 3,7 % по сравнению с 20 °С. Обработка паром длительностью 1 ч дает значение СОЕ 0,11 мг/г близкое к таковому при 20 °С. Кроме

того, структура шлака меняется до пылевидной. Данный фактор не благоприятствует использованию шлака как сорбента в питьевом водоснабжении.

Таблица 4.2

Изменение сорбционной емкости шлака ферроникелевого производства при кислотной и щелочной активации [277, 280, 281, 283]

| Предварительное вымачивание в растворе | t °С | Массовая концентрация МС после сорбции, г/дм ³ | Эффективность извлечения МС из раствора, % | СОЕ шлака, мг/г |
|--|--------|---|--|-----------------|
| 1 Н НСl | 20 | 0,0028 | 72 | 0,144 |
| 1 Н ННО ₃ | 20 | 0,0028 | 72 | 0,144 |
| 1 Н Н ₂ SO ₄ | 20 | 0,0023 | 77 | 0,154 |
| 0,5 Н Н ₂ SO ₄ | 20 | 0,0031 | 69 | 0,138 |
| 0,25 Н Н ₂ SO ₄ | 20 | 0,0032 | 68 | 0,136 |
| 0,1 Н Н ₂ SO ₄ | 20 | 0,0033 | 67 | 0,134 |
| 0,05 Н Н ₂ SO ₄ | 20 | 0,0038 | 62 | 0,124 |
| 0,01 Н Н ₂ SO ₄ | 20 | 0,0039 | 61 | 0,122 |
| 1 Н Н ₂ SO ₄ | 40 | 0,0049 | 51 | 0,102 |
| 1 Н Н ₂ SO ₄ | 50 | 0,0061 | 39 | 0,078 |
| 1 Н Н ₂ SO ₄ | 60 | 0,006 | 40 | 0,08 |
| 1 Н Н ₂ SO ₄ | 70-80 | 0,0056 | 44 | 0,088 |
| 1 Н NaOH | 20 | 0,0039 | 61 | 0,122 |
| 1 Н NaOH | 40 | 0,0056 | 44 | 0,088 |
| 1 Н NaOH | 50 | 0,0054 | 47 | 0,092 |
| 1 Н NaOH | 60 | 0,0052 | 48 | 0,096 |
| 1 Н NaOH | 70-80 | 0,003 | 70 | 0,14 |
| H ₂ O | 20 | 0,0046 | 54 | 0,108 |
| H ₂ O | 40 | 0,0044 | 56 | 0,112 |
| H ₂ O | 50 | 0,0051 | 49 | 0,098 |
| H ₂ O | 60 | 0,0059 | 41 | 0,082 |
| H ₂ O | 70-80 | 0,0054 | 46 | 0,092 |
| H ₂ O (пар) | 100 | 0,0045 | 55 | 0,110 |

При активации в растворе кислоты минимум СОЕ шлака по МС наблюдается в температурном интервале 50-60 °С. Повышение температуры до 70-80 °С приводит к незначительному увеличению СОЕ. Наивысшее значение СОЕ наблюдается при 20 °С (рис. 4.1).

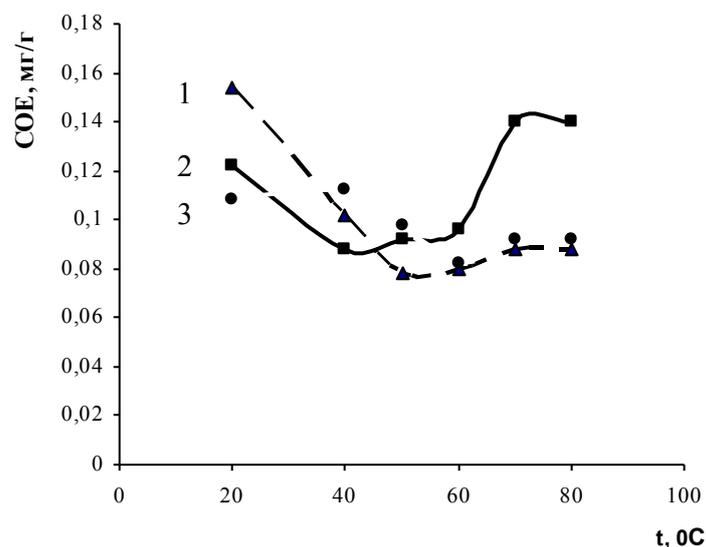
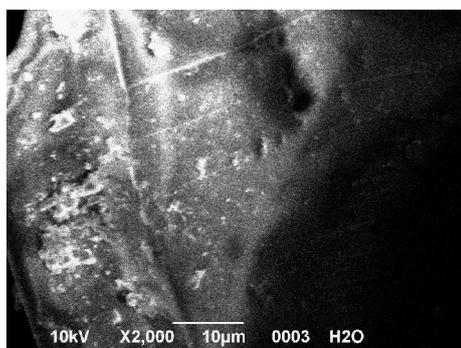


Рис. 4.1. Изменение сорбционной емкости шлака по МС при его активации: 1 – в растворе 1 Н H_2SO_4 ; 2 – в растворе 1 Н $NaOH$; 3 – в воде при разных температурах [277, 280, 281, 283]

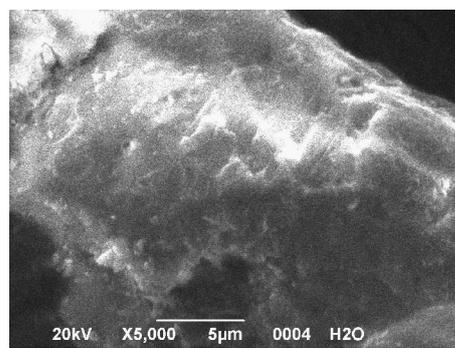
Для раствора щелочи минимум СОЕ наблюдается в температурном интервале – 40-50 °С, максимальное значение СОЕ – при 70-80 °С (рис. 4.1). Причем величина данного максимума 0,14 мг/г ниже, чем для кислотной активации при 20 °С – 0,154 мг/г, на 7 % снижается эффективность извлечения МС из раствора. Таким образом, наиболее целесообразной является химическая кислотная активация при температуре 20 °С.

Микроскопические исследования показали изменение поверхности шлака при его активации в растворах кислоты и щелочи (рис. 4.2). Более всего поверхность травится и разрыхляется при обработке в растворах кислоты H_2SO_4 (рис. 4.2, в, г) и щелочи $NaOH$ (рис. 4.2 д, е) и практически не меняется при обработке водой.

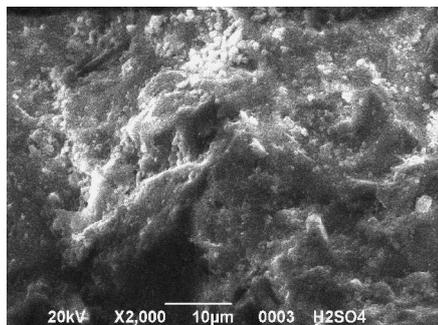
Разрыхление поверхности напрямую связано с увеличением сорбционной емкости: чем более развита поверхность, тем большую сорбционную активность приобретает шлаковый сорбент. Однако при активации различными агентами изменение поверхности может объясняться растворением разных химических компонентов шлака.



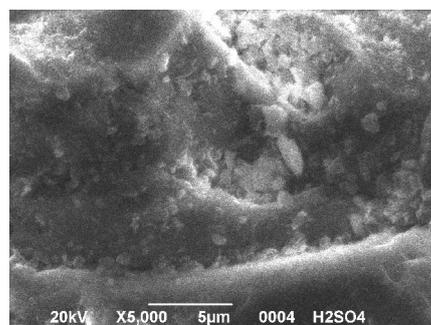
а



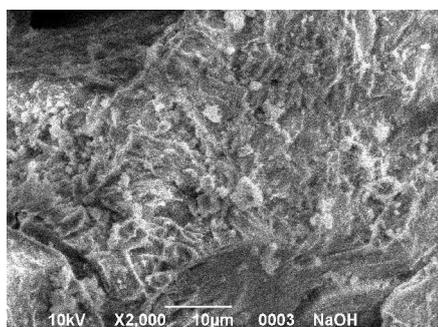
б



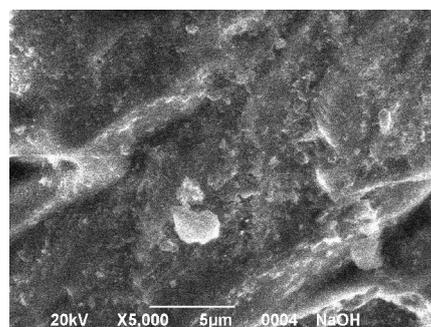
в



г



д



е

Рис. 4.2. Микрофотографии поверхности шлака при его активации:
а, б – водой; в, г – 1 Н H₂SO₄; д, е – 1 Н NaOH при увеличениях: а, в, д – 2000; б,
г, е – 5000

Расчёт оксидного состава шлаков по результатам микрорентгеновского анализа показал изменение химического состава при разных видах химической активации (табл. 4.3). Микрорентгеновский анализ проводится на основании данных сканирования потока электронов по поверхности шлаковых частиц. Локальность анализа по глубине 5 мкм. Таким образом, можно оценить процесс растворения тех или иных компонентов шлака. Проведено сравнение результатов расчета с данными для образцов шлака различных фракций до

активации и образца, обработанного в воде, как наименее подвергшегося химическому воздействию. Более корректным является сравнение с дисперсной фракцией шлака, так как при активации использовалась именно она.

Таблица 4.3

Элементный и оксидный состав шлака при разных видах химической активации

| Элемент | Процентное содержание элементов в образцах шлака при активации | | | Оксид | Процентное содержание оксидов элементов в образцах шлака при активации | | |
|---------|--|------------------------------------|----------|--------------------------------|--|------------------------------------|----------|
| | водой | 1 Н H ₂ SO ₄ | 1 Н NaOH | | водой | 1 Н H ₂ SO ₄ | 1 Н NaOH |
| Al | 2,839 | 2,850 | 3,176 | Al ₂ O ₃ | 5,36 | 5,39 | 6,0 |
| Si | 13,824 | 14,473 | 13,590 | SiO ₂ | 29,57 | 30,96 | 20,07 |
| Ca | 18,284 | 18,721 | 18,744 | CaO | 25,58 | 26,2 | 26,23 |
| S | 0,136 | 1,003 | 0,159 | SO ₃ | 0,4 | 2,5 | 0,4 |
| Cr | 1,255 | 1,328 | 1,329 | Cr ₂ O ₃ | 1,83 | 1,94 | 1,94 |
| Mn | 0,932 | 0,693 | 1,125 | MnO | 1,20 | 0,89 | 1,45 |
| Fe | 24,411 | 20,534 | 22,952 | FeO | 31,4 | 26,42 | 29,53 |
| Cu | 1,158 | 2,321 | 1,676 | CuO | 1,45 | 2,91 | 2,10 |
| Ti | 0,505 | 0,541 | 0,583 | TiO ₂ | 0,84 | 0,90 | 0,97 |
| Mg | 0,910 | 0,732 | 0,820 | MgO | 1,51 | 1,21 | 1,36 |
| Na | – | 0,038 | 0,049 | Na ₂ O | – | 0,05 | 0,07 |
| K | 0,684 | 0,522 | 0,737 | K ₂ O | 0,82 | 0,63 | 0,89 |
| O | 35,033 | 36,244 | 35,061 | – | – | – | – |

Сравнение с неактивированными образцами (табл. 2.12) показало, что любой вид химического воздействия приводит к выщелачиванию соединений алюминия, кремния и магния из шлака. Растворение оксидов указанных элементов приводит к увеличению массового вклада других элементов при всех видах активации.

По сравнению с водной обработкой кислотная и щелочная активации уменьшают содержание магния и железа. Помимо этого, сернокислотная активация шлака приводит к растворению соединений калия, и марганца. Щелочная активация вызывает растворение кремнезема. Суммарные потери массовых частей данных элементов порядка: 5,78 % в кислой среде и 11,52 % – в щелочной.

Обработка в растворе кислоты требует последующей промывки шлака. Проведена промывка разной длительности и в разных режимах. Исследования [279] показали (табл. 4.4), что ни длительность, ни режим промывки практически не влияют на его сорбци-

онную ёмкость. Отсюда можно рекомендовать наиболее простой вариант двухразовой промывки водой.

Таблица 4.4

Влияние режима и длительности промывки шлака на его сорбционную активность (1 г шлака на 100 мл раствора 0,01 г/дм³ МС) [279]

| Режим промывки | Массовая концентрация МС после сорбции, г/дм ³ |
|-------------------------|---|
| Двухразовая промывка | 0,0044 |
| Выдержка в воде 1 сутки | 0,0046 |
| Выдержка в воде 2 суток | 0,0045 |
| Выдержка в воде 3 суток | 0,0042 |
| Выдержка в воде 4 суток | 0,0043 |

Максимальное значение СОЕ шлака в статических условиях устанавливалось в эксперименте при выдержке 5 г шлака после кислотной активации в 100 мл раствора 0,01 г/дм³ МС с измерением оптической плотности раствора в течение 20 суток. Результаты эксперимента по данным работ [280, 281, 283] приведены на рис. 4.3.

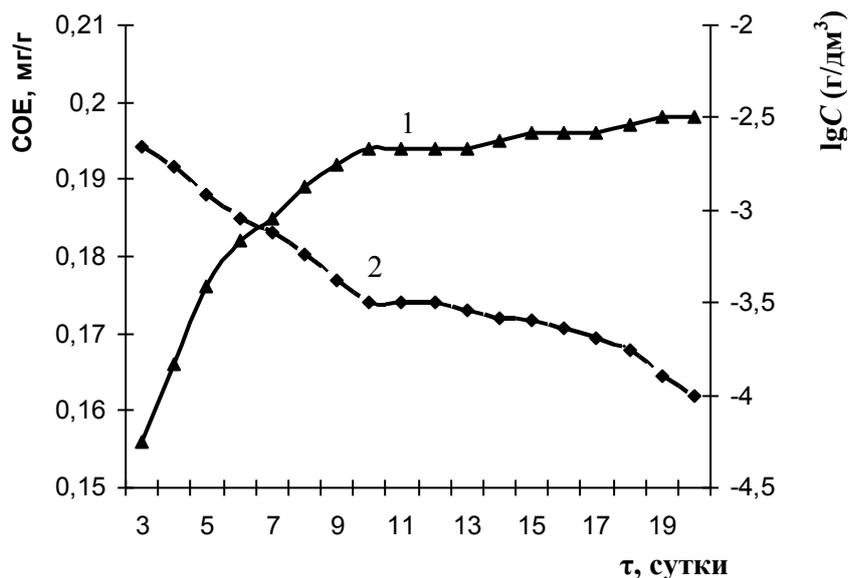


Рис. 4.3. Изменение СОЕ шлака и концентрации сорбата МС в растворе во времени: 1 – СОЕ, мг/г; 2 – lgC (г/дм³) [280, 281, 283]

В течение 10 суток достигается значение СОЕ 0,194 мг/г, составляющее 96,9 % очистки. Сравнение с литературными данными показывает, что для сорбции МС величина СОЕ ниже, чем для других

неорганических сорбентов. Например, для сорбентов флогопита, гидрофлогопита и вермикулита значения СОЕ для интервала рН 1-8, соответственно в 5, 20 и 75 раз больше [282]. В работе [284] показано, что сорбционная емкость гранулированного вермикулита по отношению к МС варьирует от 0,15 до 7 мг/г в зависимости от природы связующего. Полученные величины СОЕ приближаются к таковым для сорбции фенола на натриевом шлакосиликатном сорбенте [146] и гидрофобных соединений на вермикулите [282]. В связи с этим была проведена дополнительная активация диопсидового шлака при различных физических воздействиях последовательно за кислотной активацией. Проведенная обработка шлака ультразвуком (УЗ) при 60 ± 20 кГц, ультрафиолетом (УФ) и ультравысокими частотами (УВЧ) не дала положительных результатов. СОЕ шлака по МС уменьшилась. В сравнении с СОЕ для кислотной активации при 20 °С 0,154 мг/г она меньше и составляет, мг/г: 0,122 (УЗ); 0,118 (УФ); 0,114 (УВЧ). Скорее всего, высокочастотные обработки шлака не привели к увеличению его сорбционной ёмкости по причине самой структуры шлака. Обычно увеличению ёмкости сорбента способствует разрушение аквакомплексов, осуществляющих связь между слоями. Это расширяет межслоевые пространства, в результате чего сорбат легче проникает туда [285]. Диопсидовый шлак получен при столь высокой температуре, что аквакомплексы в нем отсутствуют, поэтому данный вид физической активации не способствовал увеличению СОЕ.

Эффективность способов активации была оценена сравнением инфракрасных спектров поверхности шлака (рис. 4.4). ИК спектры получены в таблетках KBr на Фурье ИК-спектрофотометре SPECTRUM ONE (Perkin Elmer). ИК спектры образцов, полученных при обработке паром, водой и сульфатом алюминия (рис. 4.4, образцы № 3-5), идентичны контрольному образцу (№ 6). Полоса 1063 см^{-1} связана с валентными асимметричными колебаниями связи Si–O–Si. Поглощение в области 3430 см^{-1} связано с валентными колебаниями молекул воды. На максимум поглощения молекул воды ($3430\text{-}3435 \text{ см}^{-1}$) не оказывает существенного влияния характер обработки. Таким образом, указанные химические реагенты нельзя рекомендовать как активаторы поверхности шлака.

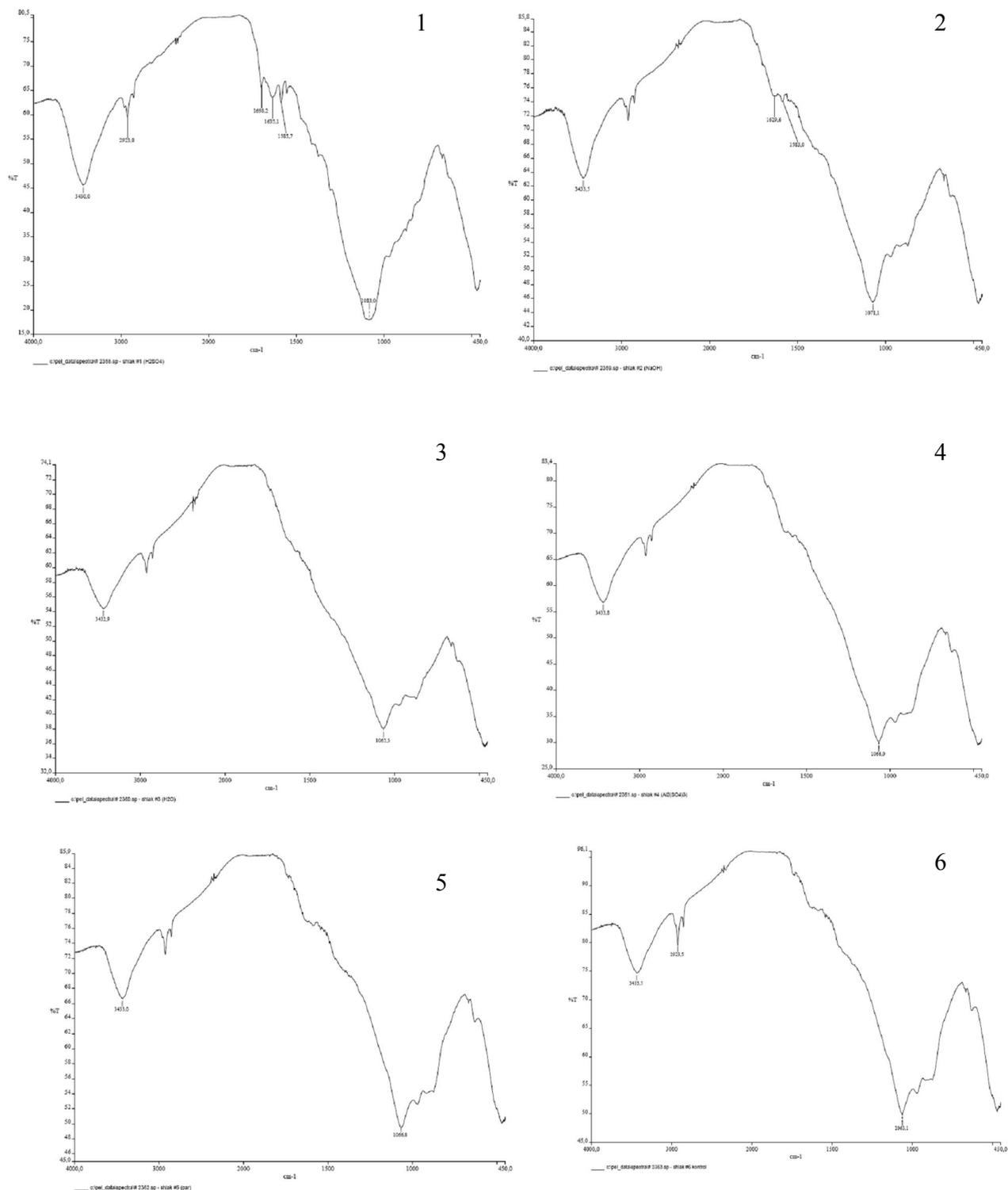


Рис. 4.4. ИК-спектры образцов шлака на основе диопсида, обработанного различными реагентами: 1 – серной кислотой; 2 – гидроксидом натрия; 3 – водой; 4 – сульфатом алюминия; 5 – паром; 6 – исходный шлак

В образце № 2, обработанном гидроксидом натрия, наблюдается усиление деформационных колебаний молекул воды в области 1629

см^{-1} и появление пика в области 1583 см^{-1} , который можно отнести к деформационным колебаниям гидроксид-иона. В области $3000\text{-}3600 \text{ см}^{-1}$ изменений не фиксируется, хотя интенсивность пика 3430 см^{-1} несколько больше, чем для ранее рассмотренных образцов.

Для образца № 1, выдержанного в растворе серной кислоты, в области деформационных колебаний молекул воды наблюдается три пика 1698 , 1635 и 1585 см^{-1} . Появление дополнительного пика является следствием новой координации молекул воды с кристаллической решеткой диопсида. Интенсивность пика 3430 см^{-1} наибольшая в сравнении с остальными образцами. Исходя из этого, можно сделать вывод, что обработка серной кислотой является наиболее эффективным методом активации шлака.

4.2 Процессы десорбции из шлаков поглощенных сорбатов

Эффективность сорбции подтверждается практическим отсутствием десорбции МС из шлака ПФНК без предварительной его активации [279]. При месячной выдержке отработанного шлака в дистиллированной воде МС десорбировался в воду с установлением концентрации $0,0003 \text{ г/дм}^3$, что соответствует уменьшению ёмкости шлака на $5,56 \%$. Отсюда можно заключить, что сорбция обеспечивается установлением достаточно прочных связей. Практическое отсутствие обратного процесса десорбции обеспечивает безопасность захоронения отработанного шлака.

Применение сорбентов должно быть безопасным с позиций отсутствия выщелачивания из него токсических соединений при длительной фильтрации воды. Диопсид не имеет в своем составе элементов с повышенной токсичностью, однако было интересно выяснить возможность выщелачивания из данного минерала его компонентов. С этой целью проведена выдержка шлака в воде в течение 1 месяца. Сравнение результатов анализа контрольного образца воды и после погружения шлака приведено в табл. 4.5. Полученные результаты не противоречат данным табл. 4.3. Диопсидовый шлак поразному сорбирует анионы и катионы щелочных металлов. Появление в поверхностной фазе шлака иллита $\text{KAl}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3$ и маргарита $\text{Ca}_{0,88}\text{Na}_{0,12}\text{Al}_2(\text{Si}_{2,12}\text{Al}_{1,88}\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ является доказательством химической природы сорбции катионов. Поглощение диопсидовым шлаком катионов и анионов косвенно свидетельствует о возможности

сорбции шлаком и других минеральных компонентов, что объясняется наличием аморфной фазы.

Таблица 4.5

Влияние шлака производства ферроникеля на ионный состав воды [279]

| Ионы | Массовая концентрация, мг/дм ³ | | | |
|--------------------------------|---|---------------------------|------------|--------------------|
| | Контрольный образец | Вода после выдержки шлака | ГОСТ [266] | СанПиН (ПДК) [265] |
| Cl ⁻ | 23,6 | 18,7 | 350 | 250(350) |
| SO ₄ ²⁻ | 58,2 | 45,3 | 500 | 250-500 |
| NO ₃ ⁻ | 1,8 | 0,7 | 45 | 45 |
| K ⁺ | 5,6 | 2,9 | не норм. | не норм. |
| Na ⁺ | 37,8 | 34,7 | не норм. | не норм. |
| Mg ²⁺ | 1,54 | 2,1 | не норм. | 10-80 |
| Sr ²⁺ | < 0,5 | < 0,5 | 7,0 | не норм. |
| Ca ²⁺ | 3,5 | 13,8 | не норм. | не норм. |
| SiO ₃ ²⁻ | 0,135 | 2,93 | не норм. | не норм. |
| pH | 6,65 | 8,15 | - | - |

Вместе с тем из шлака одновременно вымываются дисперсные соединения, выщелачиваются кремнезем, алюминий, магний, а при длительной выдержке в воде – и кальций, что способствует увеличению его сорбционной ёмкости по анионам и катионам щелочных металлов. Это полностью согласуется с тем, что при воздействии растворов на диопсид происходит его превращение в тремолит (амфибол) по реакции [237]



Установившиеся в воде концентрации катионов щелочноземельных металлов невелики. Содержание магния 2,1 мг/дм³ не превышает нормы СанПиН [265] 10-80 мг/дм³. Массовая концентрация кальция нормируется по жесткости: 13,8 мг/дм³ соответствует жесткости 0,69 мг-экв/дм³, то есть очень мягкой воде. Можно предположить, что в динамическом режиме сорбции массовые концентрации катионов кальция и магния будут еще ниже.

Подщелачивание воды после выдержки шлака объясняется переходом в раствор ионов силиката, то есть параллельно протекающими процессами для катионов и анионов минерала диопсида. Од-

нако превышения норм для питьевой воды по катионам и анионам не наблюдается.

4.3 Кинетические характеристики процесса сорбции шлаковым сорбентом

Проведены исследования по сорбции МС порошкообразным диопсидом во времени до достижения состояния равновесия. Основные результаты изложены в работе [286]. На основе экспериментальных результатов построена изотерма адсорбции (рис. 4.5). Внешний выпуклый вид изотермы является результатом проявления одного механизма сорбции, без его смены и образования мономолекулярного слоя сорбата МС на поверхности диопсида. Сорбция имеет те преимущества, что при выпуклой изотерме возможно достичь высоких статических обменных емкостей при низких равновесных концентрациях; сорбция может протекать при образовании стационарного фронта сорбции. Отсутствие ступенчатого характера изотермы свидетельствует о наличии сорбционных центров с одинаковой активностью.

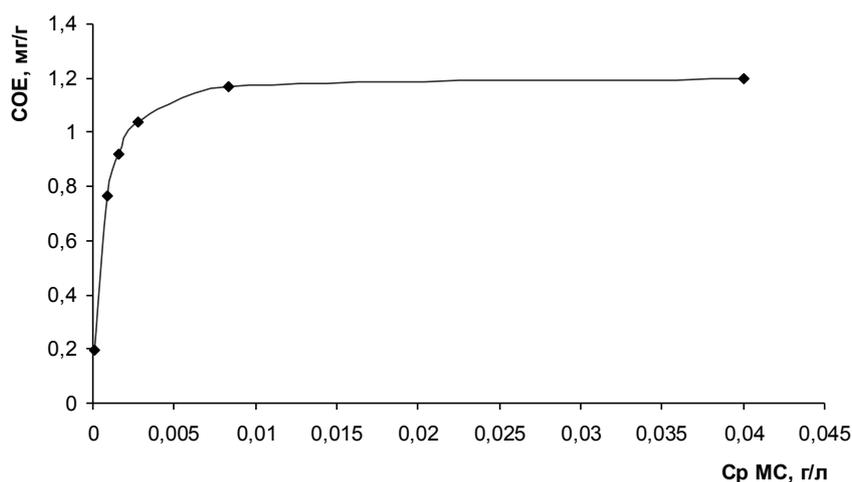
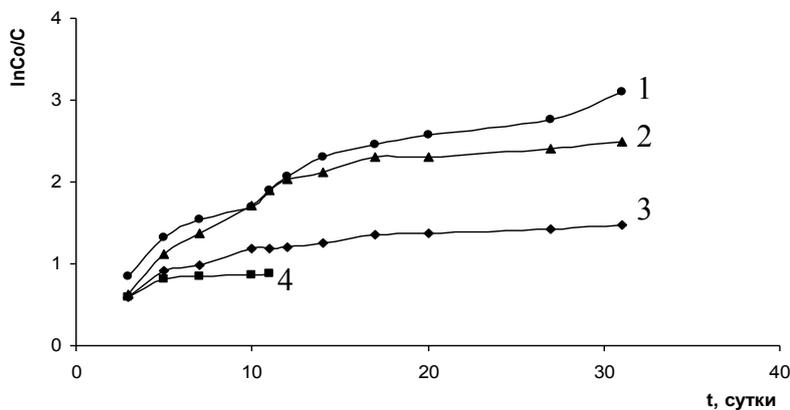


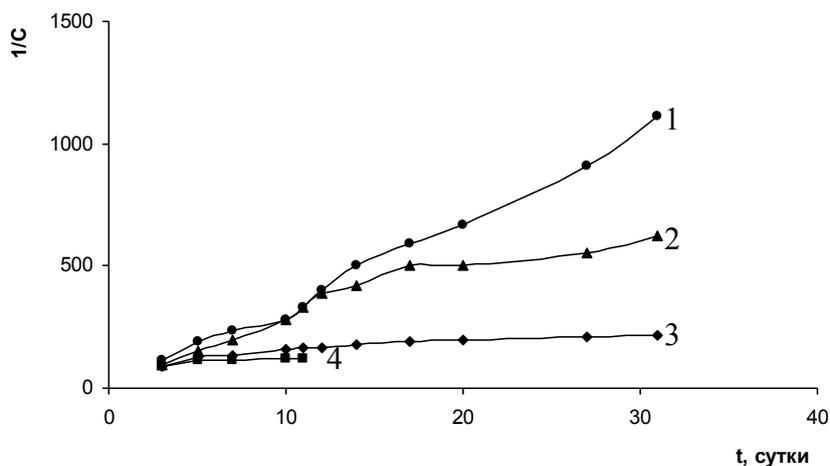
Рис. 4.5. Изотерма сорбции МС шлаковым сорбентом на основе диопсида при 18,6 °С [286]

Для определения порядка реакции наиболее целесообразно использование графического метода. Экспериментальные данные представляют в таких координатах, чтобы для кинетических реакций различных порядков получались прямые линии. Для реакции первого порядка должна наблюдаться линейность графической зависимости $\ln C_0/C - \tau$; для реакции второго порядка линейна зависимость $1/C - \tau$.

Построение зависимостей в данных координатах показало, что их нельзя представить в виде прямой во всем исследованном временном интервале (рис. 4.6). Следовательно, порядок процесса сорбции по МС диопсидовым шлаком меняется во времени и в зависимости от соотношения «МС (сорбат) : шлаковый сорбент».



а

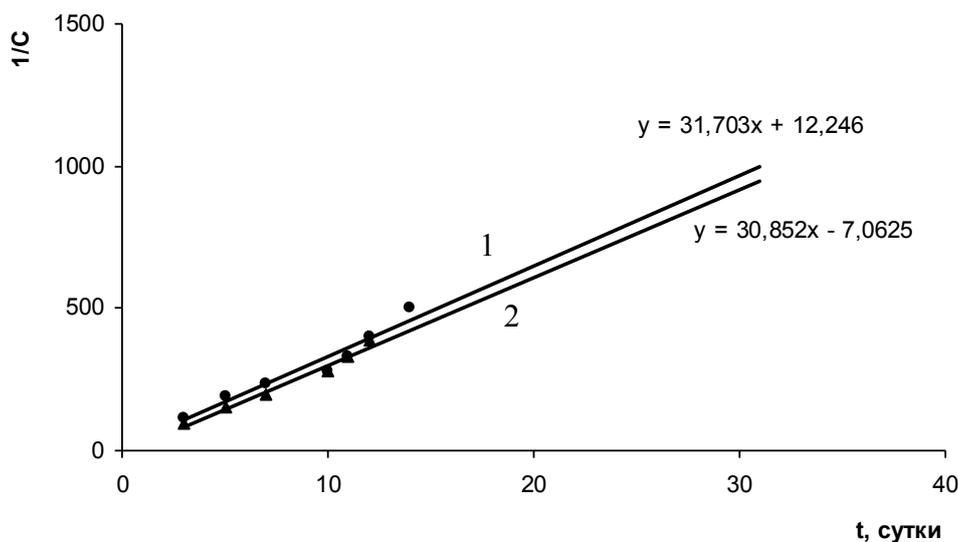


б

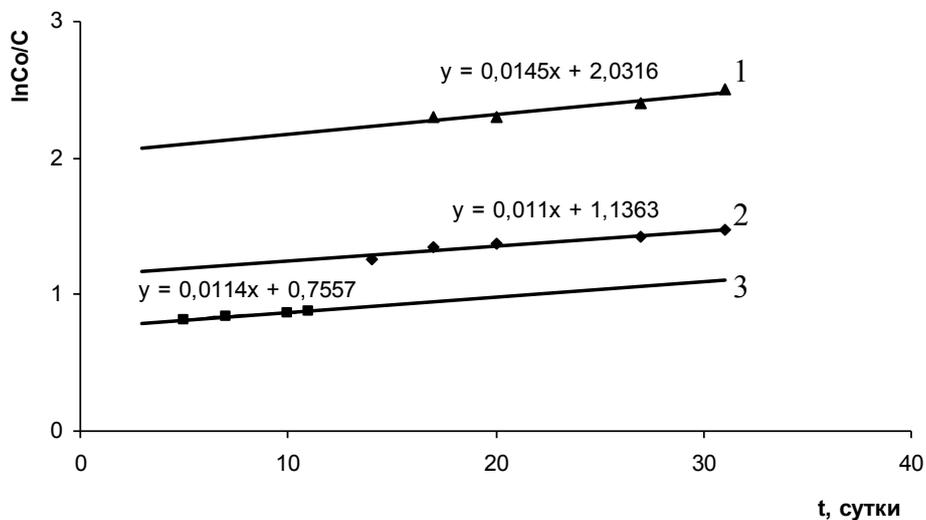
Рис. 4.6. Графические зависимости изменения концентрации сорбата МС от времени для определения: а – первого порядка реакции; б – второго порядка реакции при соотношениях «МС:шлак»: 1 – 0,8; 2 – 1,0; 3 – 1,33; 4 – 2,0 [286]

Изменение порядка процесса по МС во времени подтверждается линейностью графических зависимостей в координатах $\ln C_0/C - \tau$ и $1/C - \tau$ в различные интервалы времени. В начальный период времени линейны зависимости $1/C - \tau$, что подтверждает второй порядок сорбции МС (рис. 4.7 а).

Причем при соотношении «МС : шлак» = 0,8 (100 мл 0,02 г/дм³ раствора МС и 2,5 г шлака) процесс сорбции имеет второй порядок по МС во всем временном интервале (рис. 4.7 а, прямая 1).



а



б

Рис. 4.7. Графические зависимости изменения концентрации сорбата МС от времени для определения: а – второго порядка реакции в начальный интервал сорбции; б – первого порядка реакции в период насыщения сорбента при соотношениях «МС : шлак»: 1 – 0,8; 2 – 1,0; 3 – 1,33 [286]

Для других соотношений зависимости $1/C$ – t линейны до наступления насыщения сорбента. На рис. 4.7 а (прямая 2) представлена зависимость $1/C$ – t для соотношения «МС : шлак» = 1,0 (2 г шлака), которая линейна до момента времени 17 суток. Причем, чем больше

отношение «МС : шлак», тем раньше во времени происходит смена порядка реакции со 2-ого на 1-ый. Тангенс угла наклона графических зависимостей $1/C = 1/C_0 + k_2 t$ позволяет определить константу скорости процесса сорбции $k_2 \approx 31$ л/г·сут.

При насыщении шлакового сорбента линейны зависимости $\lg C = \lg C_0 - k_1 t$ (рис. 4.7 б). Среднее значение константы скорости сорбции $k_1 = 0,0123$ сут⁻¹.

Полученные значения констант скорости сорбции позволяют определить периоды полунасыщения, которые, соответственно равны

для процессов 1-го порядка $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{k_1} = \frac{0,693}{0,0123} = 56,3$ сут.;

для процессов 2-го порядка $\tau_{1/2} = \frac{1}{C_0 k_2} = \frac{1}{0,02 \cdot 31} = 1,61$ сут.

Проведенные кинетические исследования позволяют описать процесс сорбции МС на шлаковом сорбенте с помощью уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра. Количество сорбата, приходящегося на единицу масса сорбента, a рассчитывают согласно уравнению Фрейндлиха

$$a = K \cdot C_p^{1/n}, \quad (4.1)$$

где C_p – равновесная концентрация сорбата;

K и $1/n$ – константы.

Линейная изотерма Фрейндлиха $\lg a = 1/n \lg C_p + \lg K$ позволяет графически определить константы уравнения. Согласно экспериментальным данным рис. 4.8 адсорбционный показатель $1/n$ равен 0,58. Он характеризует степень приближения изотермы к прямой. Величина $\lg K$ равна 0,57. Константа $K = 3,72$ моль/дм³ представляет собой величину адсорбции при равновесной концентрации сорбата, равной 1 моль/дм³. Таким образом, в интервале средних концентраций МС его сорбция шлаковым диоксидовым сорбентом описывается уравнением Фрейндлиха в следующем виде $a = 3,72 C_p^{0,57}$.

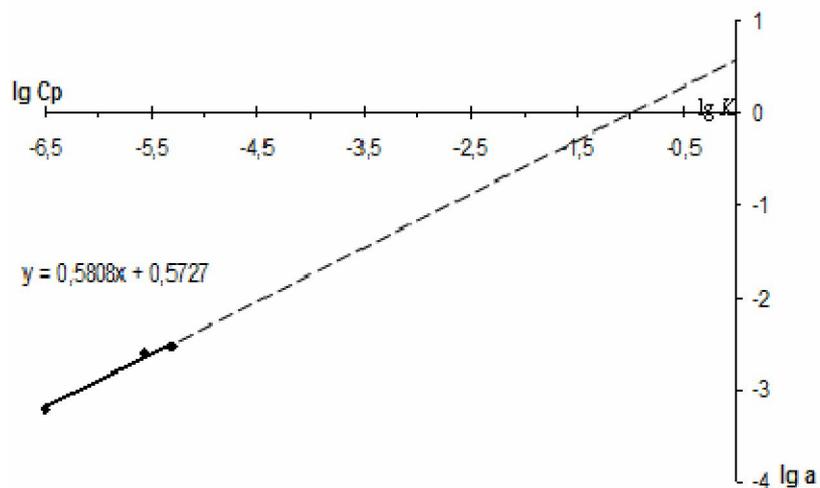


Рис. 4.8. Изотерма адсорбции в логарифмических координатах: $[C_p] = \text{моль/дм}^3$; $[a] = \text{моль/г}$ [286]

Адсорбцию по всей концентрационной области МС можно описать с помощью уравнения Ленгмюра

$$A = A_{\text{пред.}} \frac{KC}{KC + 1} \quad (4.2)$$

или в линейном виде (рис. 4.9)

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\text{пред.}}} + \frac{1}{A_{\text{пред.}} \cdot KC} \cdot C \quad (4.3)$$

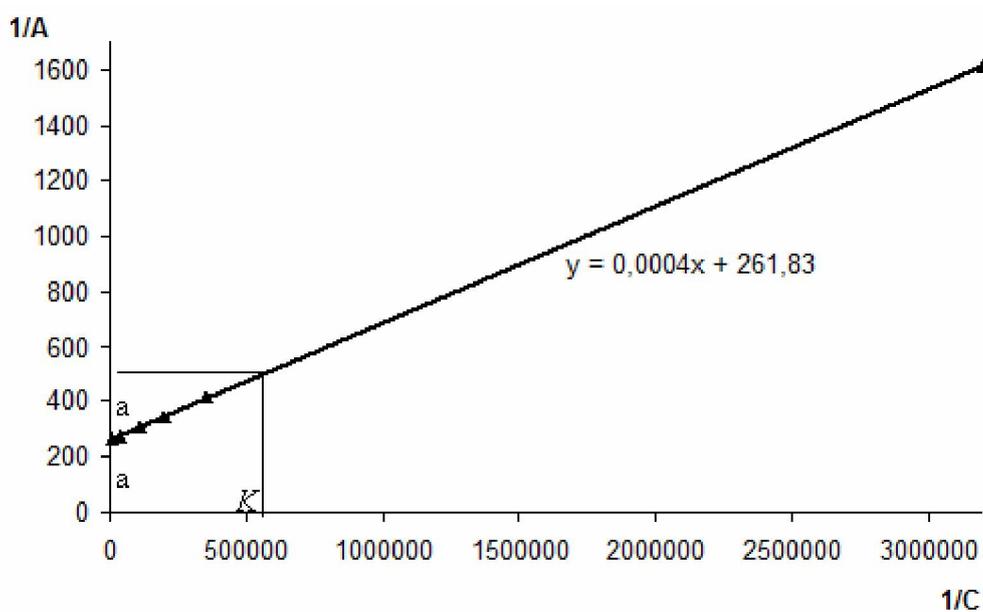


Рис. 4.9. Графическое определение констант уравнения адсорбции Ленгмюра: $[A] = \text{ммоль/г}$; $[C] = \text{моль/дм}^3$ [286]

График в координатах $\frac{1}{A} - \frac{1}{C}$ представляет собой прямую. Отрезок оси ординат a равен величине, обратной $A_{\text{пред.}}$ или $A_{\text{пред.}} = \frac{1}{a} = \frac{1}{261,83} = 3,82 \cdot 10^{-3}$ ммоль/г. Вторая константа K уравнения Ленгмюра численно равна величине, обратной той равновесной концентрации, при которой молекулами адсорбата занята половина адсорбционных центров поверхности адсорбента.

Графически определенное значение $K = 6,54 \cdot 10^5$ дм³/моль. Тогда, уравнение Ленгмюра для адсорбции МС на шлаковом сорбенте можно записать в виде

$$A = 3,82 \cdot 10^{-3} \frac{6,54 \cdot 10^5 C}{6,54 \cdot 10^5 C + 1}, \text{ ммоль/г.} \quad (4.4)$$

Согласно величине константы K можно рассчитать изобарно-изотермический потенциал процесса сорбции МС диопсидом:

$$\lg K = -\frac{\Delta G}{2,3R \cdot 298}, \quad (4.5)$$

отсюда $\Delta G = -2,3R298 \lg K = -3,31 \cdot 10^4$ Дж/моль.

4.4 Эффективность адсорбции органических красителей шлаком на основе диопсида

В работах [287, 288] нами показано, что величина СОЕ и эффективность сорбции МС зависит как от соотношения «МС : шлак», так и от времени сорбции (рис. 4.10; 4.11). С увеличением массы шлака эффективность сорбции увеличивается, однако, характер увеличения неодинаковый для разных интервалов сорбции (рис. 4.10). Для начального периода необходимо 5000-превышение массы шлака над количеством МС для достижения достаточной эффективности сорбции. За 5 суток аналогичная эффективность достигается при 1250-кратном превышении массы шлака. Кривые изменения эффективности сорбции от соотношения «МС : шлак», начиная с интервалов сорбции 10 суток, характеризуются нарастанием эффективности, начиная с 1000-кратного избытка сорбента.

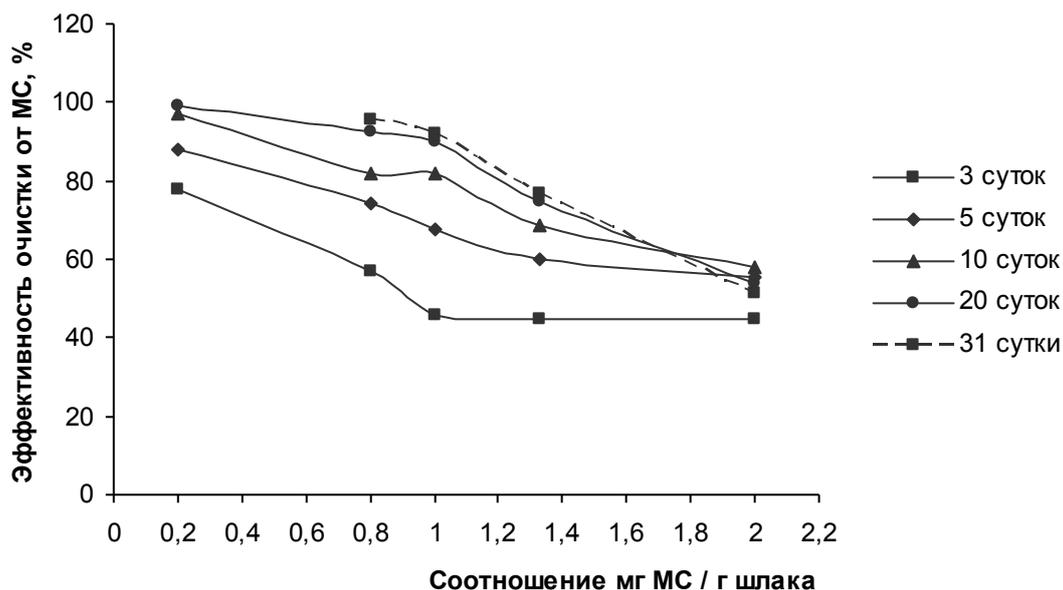


Рис. 4.10. Зависимость эффективности сорбции МС шлаковым сорбентом от соотношения «МС : шлак» в различные интервалы сорбции [287, 288]

При соотношении «МС : шлак» = 2мг/г (рис. 4.11, кривые 4, 4') спустя 11 суток начинается десорбция, поэтому данное соотношение нельзя рекомендовать для длительной сорбции. В этом случае зарегистрирована наиболее высокая СОЕ (1,17 мг/г на 11 сутки) при самой низкой эффективности очистки 58,5 %.

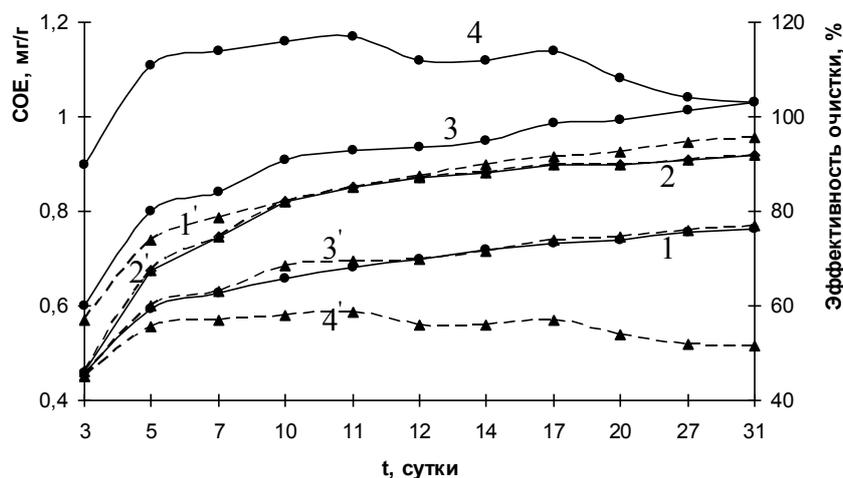


Рис. 4.11. Временные зависимости СОЕ (1-4) и эффективности очистки вод от МС (1'-4') при соотношениях «МС : шлак», мг/г: 1 – 0,8; 2 – 1,0; 3 – 1,33; 4 – 2,0 [287, 288]

Наиболее целесообразно использование соотношения «МС : шлак» = 1 мг/г (рис. 4.11, кривые 2, 2'), при котором в течение первых

12 суток СОЕ и эффективность очистки нарастают с наибольшей скоростью.

Достаточно высокая СОЕ (0,92 мг/г) регистрируется при высокой эффективности очистки 92 %. В течение 30 суток не отмечено явления десорбции.

Зависимости СОЕ и эффективности очистки растворов от красителей КК и МВ представлены на рис. 4.12. Шлак на основе диопсида был активирован в течение 1 суток двумя химическими реагентами: 1Н Н₂SO₄ и 1Н NaOH. Как видно из рис. 4.12 сорбционные характеристики активированного кислотой диопсида выше, чем активированного щелочью. Для красителя КК это справедливо на всем временном интервале. Для МВ первоначально СОЕ и эффективность очистки вод выше при сорбции на шлаке, активированном щелочью, однако, спустя 7 суток начинается десорбция МВ (рис. 4.12, кривая 4). Таким образом, щелочноактивированный шлак нецелесообразно использовать при длительной сорбции в статических условиях.

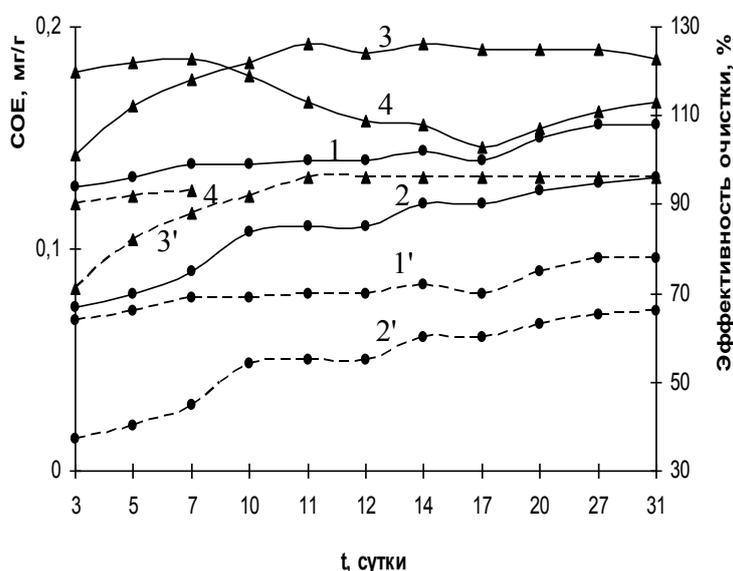


Рис. 4.12. Временные зависимости СОЕ (1-4) и эффективности очистки вод (1'-4') от органических красителей КК (1, 2) и МВ (3, 4) при соотношениях «сорбат : шлак», мг/г: 1 – 0,8; 2 – 1,0; 3 – 1,33; 4 – 2,0 и предварительной активации шлака в 1Н Н₂SO₄ (1, 3) и 1Н NaOH (2, 4) [287, 288]

4.5 Выводы

– Показано, что шлаки с основным минералом диопсидом, наряду с химической инертностью, могут обладать сорбционными

свойствами в результате слоистой структуры минерала и присутствия в их составе аморфной фазы. Подобран режим оптимальной кислотной активации шлака.

– Доказано, что диопсидовый шлак возможно использовать как сорбент для органических соединений на уровне низких концентраций. Обоснованы оптимальные условия сорбции шлаком ряда органических красителей: метиленового синего (МС), конго красителя (КК), метилвиолета (МВ). Определена максимальная СОЕ шлака по отношению к органическим красителям в статических условиях.

– Показано, что сорбция МС на шлаковом сорбенте имеет физическую природу, является мономолекулярной и протекает с участием сорбционных центров с одинаковой активностью. Порядок процесса сорбции МС диопсидовым шлаком меняется во времени и в зависимости от соотношения «МС (сорбат) : шлаковый сорбент». Высокие значения статической обменной емкости и эффективности сорбции МС и наибольшая скорость их увеличения во времени отмечена при соотношении «МС : шлак» = 1 мг/г. Сорбция МС шлаковым сорбентом количественно описана с помощью уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра.

– Доказано, что диопсидовые шлаки нетоксичные, при длительной эксплуатации не нарушают санитарно-гигиенических требований, предъявляемых к питьевой воде. Показано практическое отсутствие десорбции органических красителей из шлака. Для разработки практических рекомендаций по использованию шлаков в водоподготовке как сорбентов органических и неорганических соединений необходима проверка их сорбционных свойств по отношению к другим веществам и изучение условий повышения эффективности сорбции и сорбционной емкости.

5 РАЗРАБОТКА РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

Использование промышленных отходов является важным направлением технического прогресса, повышающим эффективность переработки минерального сырья, извлечения из него необходимого продукта, способствующим созданию комплексных производств по утилизации вторичного техногенного сырья. Переработка отходов позволяет отказаться от их захоронения, требует меньших затрат энергии, чем при потреблении первичного сырья [289]. В связи с этим нами решен ряд практических проблем, касающихся использования твердых отходов конкретных предприятий в производстве вяжущих материалов.

5.1 Способ изготовления радиационно безопасного шлакопортландцемента с использованием отвального доменного шлака

После тщательного минералогического и химического мониторинга отвальные доменные шлаки можно использовать при производстве вяжущих материалов с достаточно высокой степенью эффективности. Наличие соответствующего химического элементного, оксидного и минералогического состава, а также проявление гидравлических свойств, необходимых для использования шлака в сырьевой смеси производства портландцементного клинкера при частичной замене глинистого компонента, а также в производстве шлакопортландцемента (ШПЦ) было показано в разделе 3 на примере отвального доменного шлака ОАО «Запорожсталь». Отвальный доменный шлак ОАО «Запорожсталь», как и его отдельные фракции, относится к первому классу радиационной опасности (табл. 2.20). Данные материалы могут использоваться в строительстве без ограничения. Однако подобный подход учитывает только гамма-излучение материала, но не его способность к радоновыделению. Проблема накопления радона в жилых и производственных помещениях является очень актуальной, но, несмотря на это, до сих пор не существует строгого регламентирования способности строи-

тельных материалов к эманации радона-222. В связи с этим будет целесообразно в пределах уровней радиоактивности для I класса радиационной опасности выбирать материал с наименьшей эффективной удельной радиоактивностью. По совокупности показателей предпочтительной является утилизация фракции > 20 мм, имеющей наименьшее значение $C_{эфф.}$

Основываясь на полученных данных нами разработан способ производства ШПЦ [271], который может использоваться на цементных заводах при изготовлении радиационно безопасного ШПЦ, предназначенного для сооружения зданий социального и жилого назначения. Предложена определенная последовательность технологических операций, направленная на уменьшение удельной активности ЕРН утилизируемого шлакового компонента с одновременным повышением его гидравлической активности и решение экологической проблемы за счет обеспечения использования отвальных доменных шлаков. 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 рентгенофазового 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 ШПЦ, уменьшение доз внешнего гамма-излучения готового строительного материала и внутреннего облучения человека в шлакопортландбетонных зданиях.

Технологическая схема способа получения радиационно безопасного ШПЦ представлена на рис. 5.1. Отвальный доменный шлак со склада шлака 1 поступает на сита 2, где осуществляется отбор наи-

более 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 складировать на складе 9. Далее клинкер с гипсом и 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 см²/г.

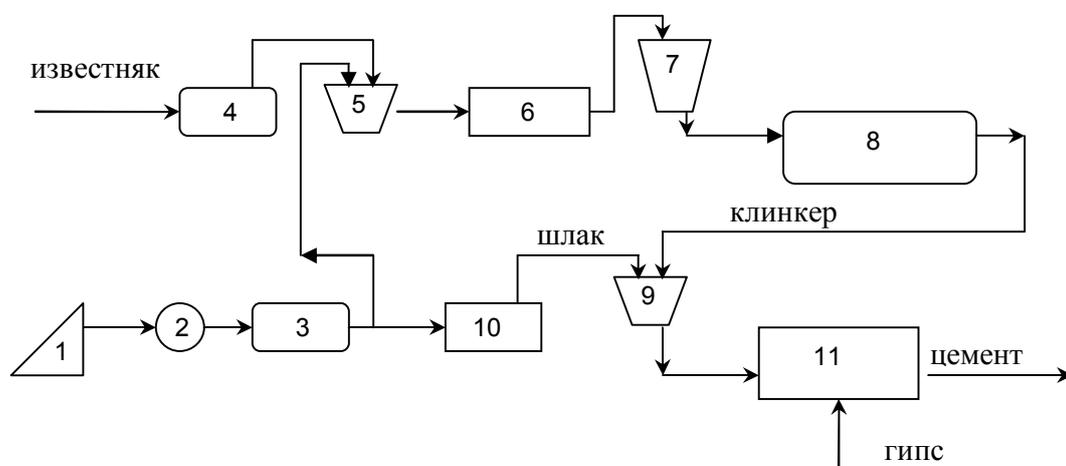


Рис. 5.1. Технологическая схема способа получения радиационно безопасного шлакопортландцемента с использованием отвального доменного шлака:

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

Предложенный способ имеет преимущества с позиций экологии и радиационной защиты населения: обеспечивает снижение удельной радиоактивности и способности к эманации изотопов радона ШПЦ, уменьшение доз гамма-излучения готового строительного материала и внутреннего облучения человека, разрешает экологические проблемы при вторичном использовании отвальных шлаков, направлен на

сокращение топливно-энергетических затрат и повышение эффективности производства шлакопортландцемента.

5.2 Комплексное вяжущее, включающее горелую породу терриконов

Накопление больших объёмов сопутствующих пород угледобычи существенно отягощает экологическую обстановку в Донбасском регионе. Использование пород терриконов в производстве вяжущих веществ помогает разрешить задачи охраны окружающей среды. В разделах 2 и 3 показана принципиальная возможность использования отвальных пород угледобычи в строительной отрасли. На основании наличия высокоактивных модификаций кремнезёма, глинозёма и железистых окислов в горелой породе шахты «Ольховатская», её высокой гидравлической активности, способности набухать при взаимодействии с известью с образованием гелеобразных соединений, склонных к последующей кристаллизации и отвердеванию, обосновано использование горелой отвальной породы при производстве комплексных вяжущих веществ [290]. Практическое отсутствие углистых частиц разрешает добавление в клинкер горелой породы как гидравлически активного компонента во время помола.

Нами испытаны образцы комплексного вяжущего материала с содержанием горелой породы 10, 20, 30, 40 и 50 %, портландцементный клинкер – остальное. Формование образцов происходило с помощью виброуплотнения и прессования. Испытания образцов нагрузкой проводились в соответствии с ГОСТ 310.4 "Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии". Зависимость прочности при сжатии образцов комплексного вяжущего от содержания горелой породы при формовании образцов виброуплотнением через 3, 7 и 28 суток показана на рис. 5.2. Рис. 5.3 характеризует зависимость прочности на сжатие образцов комплексного вяжущего от содержания горелой породы при формовании образцов прессованием. Стабилизация показателей прочности при сжатии независимо от условий формования образцов происходит в диапазоне 10-30 % содержания горелой породы в составе вяжущего. Расширение диапазона введения горелой породы как гидравлически активного компонента комплексного вяжущего до 10-30 % не ухудшает его физико-механические свойства.

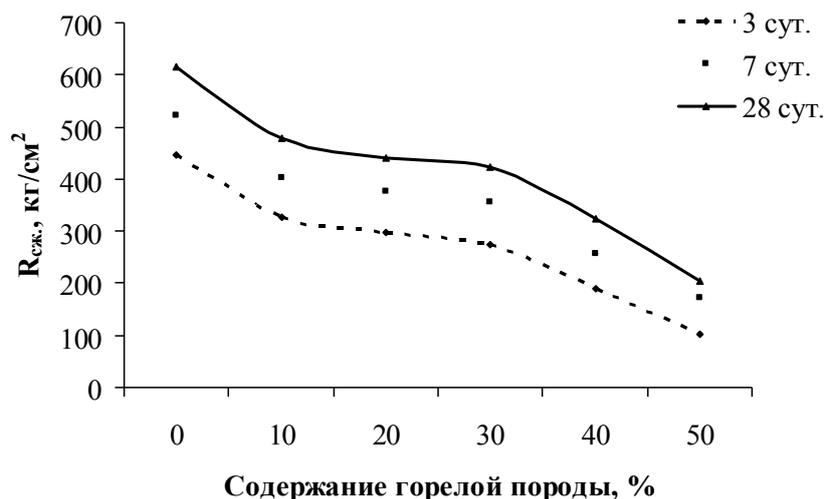


Рис. 5.2. Зависимость прочности при сжатии образцов комплексного вяжущего от содержания горелой породы при формовании образцов виброуплотнением

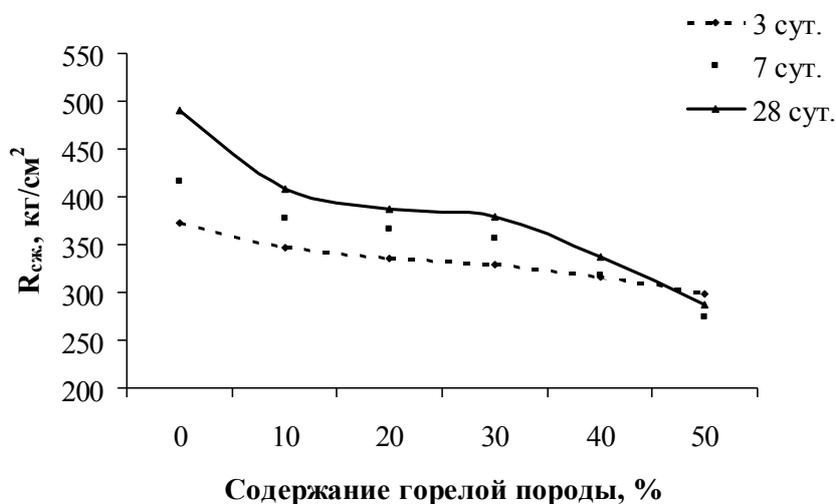


Рис. 5.3. Зависимость прочности на сжатие образцов комплексного вяжущего от содержания горелой породы при формовании образцов прессованием

На основании проведенных исследований нами разработан состав нового комплексного вяжущего материала с использованием отходов угледобычи [291]. Основной целью разработки являлось повышение уровня утилизации отходов угледобычи в виде горелых пород угольных терриконов за счет совершенствования состава вяжущего материала. Оптимальным составом признан следующий, мас. %: горелая порода 10-30; гипс 3-5; портландцементный клинкер – остальное.

Внедрение в производство предложенного комплексного вяжущего позволяет решить экологическую проблему утилизации крупнотоннажных отходов угледобычи в производстве строительных

материалов, отвечающих требованиям радиационной безопасности и соответствующих физико-механическим свойствам марки цемента М 400; расширяет сырьевую базу и снижает расходы на производство вяжущих материалов.

5.3 Утилизация негорелых пород терриконов в качестве глинистого сырья цементного производства

Различная степень обжига пород угледобычи в терриконах определяет пути их использования в производстве вяжущих веществ, однако отнюдь не служит препятствием для рациональной малоотходной вторичной переработки отходов. Ранее нами принципиально обосновано [245, 253] использование негорелых пород терриконов в качестве сырья при производстве цемента вместо глины. Основопологающим фактором является идентичность оксидов, образующихся при высокотемпературном распаде пород, тем, что образуются во вращающейся печи производства цементного клинкера при распаде каолинита глин. Следующим этапом исследований явилось определение химического и минералогического состава портландцементного клинкера, полученного с использованием отходов угледобычи.

5.3.1. Оксидный состав портландцементного клинкера с использованием отходов угледобычи. Правильный расчёт сырьевой смеси является одним важнейшим условием, обеспечивающим нормальное протекание и полное завершение процессов клинкерообразования при обжиге, а также получение клинкера заданного минералогического состава. Расчёт состава сырьевой смеси проводился согласно рекомендациям [267] по результатам химического анализа сырьевых материалов – известняка, отвальной породы, песка, огарков (табл. 5.1) – и заданным характеристикам прогнозируемого состава клинкера (коэффициенту насыщения $KН = 0,91$; силикатному модулю $M_c = 2,5$; глинозёмному модулю $M_{гл} = 1,3$). Состав № 1 сырьевой смеси цементного клинкера рассчитывался на основании отходов угледобычи шахты «Хмельницкая» Луганской обл., а состав № 2 – шахты им. Свердлова Луганской обл. [292]. Количественные соотношения исходных сырьевых компонентов и расчётный

химический состав портландцементного клинкера приведены в табл. 5.2.

Таблица 5.1

Химический состав исходных компонентов

| Наименование компонента | Массовая доля компонента, % | | | | | | Σ |
|----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|--------|--------|-----|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | п.п.п. | прочее | |
| Известняк | 0,95 | 1,68 | 0,24 | 52,25 | 42,45 | 2,43 | 100 |
| Порода шахты «Хмельницкая» | 35,28 | 16,18 | 2,77 | – | 37,78 | 7,99 | 100 |
| Порода шахты им. Свердлова | 50,97 | 22,08 | 12,17 | 1,62 | – | 13,16 | 100 |
| Песок | 97 | – | – | – | 0,41 | 2,59 | 100 |
| Огарки | 13,621 | 4,34 | 61,67 | 3,85 | 12,09 | 4,429 | 100 |

Таблица 5.2

Состав сырьевой смеси и расчётный химический состав клинкера с использованием отходов угледобычи [292, 293]

| Наименование компонента | Массовая доля компонента, % | |
|--------------------------------------|-----------------------------|------------|
| | Состав № 1 | Состав № 2 |
| Известняк | 77,58 | 80,25 |
| Отходы угледобычи | 10,17 | 5,78 |
| Песок | 9,16 | 10,36 |
| Огарки | 3,09 | 3,61 |
| Расчётный химический состав клинкера | | |
| SiO ₂ | 21,70 | 21,67 |
| Al ₂ O ₃ | 4,91 | 4,90 |
| Fe ₂ O ₃ | 3,77 | 3,77 |
| CaO | 64,72 | 64,61 |
| MgO | 0,17 | 0,17 |

Соответствие составу портландцементного клинкера определяется содержанием составляющих клинкер оксидов; значениями коэффициента насыщения и модулей; содержанием главных составляющих клинкер минералов.

Расчётный химический состав цементного клинкера с отходами угледобычи (табл. 5.2) укладывается в указанные интервалы содержания главных оксидов в портландцементном клинкере: CaO – 62-67 %; SiO₂ – 20-24 %; Al₂O₃ – 4-7 %; Fe₂O₃ – 2-5 %; MgO, SO₃ и др. – 1,5-4,0 % [249].

Спекание отпрессованных из сырьевых смесей образцов проводилось в криптоловой печи при следующих условиях: образец с отходами шахты «Хмельницкая» (образец № 1) подвергался спеканию при 1460 °С, после начала плавления проведено быстрое охлаждение; образец с отходами шахты им. Свердлова (образец № 2) – спекание при 1400 °С в течение 2 ч., быстрое охлаждение.

Оксидный состав образующегося после спекания цементного клинкера рассчитан на основании элементного состава, определенного методом электронно-зондового микроанализа. Содержание главных оксидов клинкера, участвующих в последующем минералообразовании в обоих образцах приблизительно одинаково (табл. 5.3).

Таблица 5.3

Результаты рентгеновского микроанализа образцов цементного клинкера с использованием отходов угледобычи [283, 284]

| Цементный клинкер с отходами угледобычи шахты «Хмельницкая» | | | | Цементный клинкер с отходами угледобычи шахты им. Свердлова | | | |
|---|---------------------------|--------------------------------|-------------------------|---|---------------------------|--------------------------------|-------------------------|
| Элемент | Массовая доля элемента, % | Оксид | Массовая доля оксида, % | Элемент | Массовая доля элемента, % | Оксид | Массовая доля оксида, % |
| Ca | 48,505 | CaO | 67,869 | Ca | 49,603 | CaO | 69,404 |
| Si | 8,248 | SiO ₂ | 17,644 | Si | 8,273 | SiO ₂ | 17,698 |
| Al | 2,329 | Al ₂ O ₃ | 4,401 | Al | 2,138 | Al ₂ O ₃ | 4,04 |
| Mg | 1,163 | MgO | 1,929 | Mg | 1,520 | MgO | 2,521 |
| Fe | 4,651 | Fe ₂ O ₃ | 6,650 | Fe | 3,503 | Fe ₂ O ₃ | 5,009 |
| Cr | 0,323 | Cr ₂ O ₃ | 0,472 | Cr | 0,375 | Cr ₂ O ₃ | 0,548 |
| Ti | 0,370 | TiO ₂ | 0,618 | Ti | 0,468 | TiO ₂ | 0,78 |
| S | 0,167 | SO ₃ | 0,418 | O | 34,120 | | |
| O | 34,243 | | | | | | |
| Всего | 100,0 | | 100,0 | | 100,0 | | 100,0 |

В образце клинкера с отходами угледобычи шахты им. Свердлова отсутствует сера, что является благоприятным фактором с позиций дальнейшего твердения и устойчивости бетона. При сравнении расчётного оксидного состава клинкера и результатов рентгеновского микроанализа полученных при спекании образцов отмечено, что последние характеризуются более низким содержанием SiO₂ и Al₂O₃ (до 1,2 раза) и повышенным содержанием CaO, Fe₂O₃ (1,3-1,8 раза) и MgO (11,4-14,8 раза).

Оксидный состав образцов цементного клинкера даёт возможность охарактеризовать их с позиций использования в производстве

вяжущих материалов. В табл. 5.4 представлены результаты расчётов отдельных модулей как количественных показателей оксидного состава по формулам, приведенным в табл. А.4. Согласно расчётным данным, образцы клинкера являются основными ($M_o > 1$). Значения $M_{гг}$ ниже указанного оптимального интервала для материалов производства портландцемента. Однако другие количественные показатели соответствуют показателям материалов производства вяжущих: КК соответствует активной группе материалов ($КК > 1,6$), величина M_c практически укладывается в интервал значений для портландцементного клинкера.

Таблица 5.4

Оценка цементного клинкера с отходами угледобычи согласно модульной классификации

| Модуль | Значение модулей для клинкера с отходами угледобычи шахт | |
|--------------------------|--|---------------|
| | «Хмельницкая» | им. Свердлова |
| M_o [224] | 2,43 | 2,69 |
| M_c [263] | 1,59 | 1,96 |
| $M_{гидр.}$ [263] | 2,37 | 2,59 |
| $M_{г.ж.}$ [79] | 0,63 | 0,51 |
| КК [29] | 4,21 | 4,29 |
| $M_{гг}$ [263] | 0,66 | 0,81 |
| КН [267] | 1,18 | 1,23 |
| КН по Ли-Паркеру [263] | 115,2 | 120,5 |
| КН по Кинду-Джангу [263] | 0,93 | 0,98 |

Образцы цементного клинкера с отходами угледобычи характеризуются высокими гидравлическими свойствами. Гидравлический модуль $M_{гидр.}$ достаточно высокий для обоих образцов. Рассчитаны высокие значения КН без учёта поправок на количество CaO , связанное с серным ангидридом SO_3 , и на содержание свободной извести и кремнекислоты, что может быть установлено лишь в процессе производства. Также высоки значения КН по Ли-Паркеру и Кинду-Джангу.

Однако, заданные характеристики прогнозируемых составов клинкеров (значения КН, M_c , $M_{гг}$) не совпадают со значениями, полученными при расчёте по данным рентгеновского микроанализа. Отмечено некоторое повышение КН и значительное снижение M_c и

$M_{гг}$ по сравнению с заданными значениями, что может быть связано с влиянием золы, образующейся при сгорании углеродистых веществ отходов угледобычи.

5.3.2. Минералогический состав портландцементного клинкера с использованием отходов угледобычи. Расчёт минералогического состава портландцементного клинкера при условии полной равновесной кристаллизации во время охлаждения клинкера можно производить по методу В.А. Кинда [294]. Этот метод расчёта состава клинкера при условии равновесной кристаллизации является приближённым. Тем не менее, он нашёл наиболее широкое распространение.

Согласно данному методу, содержание главных минералов клинкера (алита – C_3S , белита – C_2S , трёхкальциевого алюмината – C_3A и целлита – C_4AF) можно рассчитать, исходя из химического состава, выраженного в оксидах, по следующим формулам [294]:

$$C_3S = 4,07C - 7,6S - 6,72A - 1,42F; \quad (5.1)$$

$$C_2S = 8,6S + 5,07A + 1,07F - 3,07C; \quad (5.2)$$

$$C_3A = 2,65A - 1,70F; \quad (5.3)$$

$$C_4AF = 3,04F, \quad (5.4)$$

где C , S , A и F – соответственно процентное содержание в клинкере CaO , SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 .

Результаты расчёта минералогического состава клинкера по данным расчётного химического состава (табл. 5.2) приведены в табл. 5.5.

Таблица 5.5

Расчётный минералогический состав цементного клинкера

| Обозначение минерала | Массовая доля минерала, % | |
|----------------------|---------------------------|-------------|
| | Образец № 1 | Образец № 2 |
| C_3S | 60,12 | 60,02 |
| C_2S | 16,88 | 16,85 |
| C_3A | 6,59 | 6,58 |
| C_4AF | 11,48 | 11,45 |

Содержание главных клинкерных минералов в портландцементном клинкере согласно [294] колеблется в пределах: C_3S – 40-60 %; C_2S – 15-35 %; C_3A – 4-14 %; C_4AF – 10-18 %.

Экспериментально минералогический состав клинкера определен методом рентгенофазового анализа [292, 295]. Найдены следующие фазы минералов в образце клинкера с отходами шахты «Хмельницкая» (образец № 1) – $54CaO \cdot 16SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot MgO$, Ca_2SiO_4 ларнит, $Ca_2(Al,Fe)_2O_5$ браунмиллерит, Ca_3SiO_5 , $Ca_{14}Mg_2(SiO_4)_8$ бредигит, $Ca_2Al(Al,Si)_2O_7$ геленит, $Ca_3Al_2O_6$; в образце клинкера с отходами шахты им. Свердлова (образец № 2) – $54CaO \cdot 16SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot MgO$, $Ca_3Al_2O_6$, $Ca_2(Al,Fe)_2O_5$, Ca_3SiO_5 , Al_2O_3 , $CaAl_2(Si_2Al_2)O_{10}(OH)_2$ маргарит, Ca_2SiO_4 . Фазы указаны в порядке уменьшения их содержания, то есть основной фазой в обоих образцах является оксид-силикат кальция-магния-алюминия $54CaO \cdot 16SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot MgO$. Расчет по методу Ритвельда в данном случае невозможен ввиду отсутствия структурной информации по данной фазе.

Для технологии производства цементного клинкера важными являются несколько минералов. Минералы ларнит и бредигит являются β - и α' -формами двухкальциевого силиката. Они входят в состав белита, который при обычных температурах находится в термодинамически неустойчивом состоянии, что объясняет его гидравлическую активность [270]. Получению метастабильных высокотемпературных модификаций C_2S способствовало быстрое охлаждение клинкера и использование шлаковых сырьевых материалов. В случае чистого сырья минералы β - и α' -форм при охлаждении расширяются с образованием более устойчивой при низких температурах решетки γ -модификации C_2S [249].

Соединение $3CaO \cdot SiO_2$ (C_3S), образовавшееся в цементном клинкере, является алитом. Обнаруженный состав алита $54CaO \cdot 16SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot MgO$ наиболее распространен. При обычных условиях алит находится в переохлажденном состоянии и обладает высокой гидравлической активностью, увеличивающейся с ростом количества дефектов структуры, возникающих вследствие наличия примесей в материале [249]. Подобная ситуация наблюдается при использовании отходов производства.

Браунмиллерит и трехкальциевый алюминат – это минералы портландцементного клинкера, обладающие вяжущими свойствами.

Гидравлические свойства не проявляют минералы геленит и маргарит, однако они составляют меньшую массовую часть клинкера.

5.3.3. Особенности кристаллизации минералов клинкера, образующихся из сырьевых смесей с включением отходов производства. В работе [292] приведены результаты исследования кристаллизации портландцементных минералов. Микрофотографии поверхности частиц цементного клинкера получены на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LV. Спеченные частицы цементного клинкера состоят из обломков разной степени окатанности вплоть до сферических (рис. 5.4).

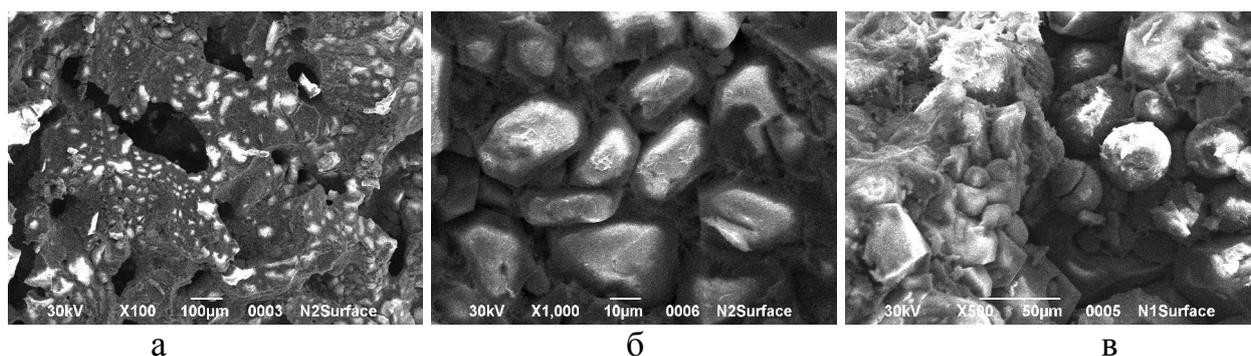


Рис. 5.4. Микрофотографии поверхности частиц цементного клинкера с отходами угледобычи шахт: а, б – им. Свердлова, в – «Хмельницкая» при увеличении а – 100, б – 1000, в – 500.

За короткое время спекания зерна не успевают хорошо спечься, в результате конгломераты имеют зернистое строение. Отсутствие плотной стекловидной массы больших размеров способствует облегчению помола клинкера. Основной вид пор – пустоты сложной формы размером 300-500 мкм, образовавшиеся в результате неплотной укладки частиц в процессе агрегирования и испарения капелек воды (рис. 5.4а). На контактных участках – границах раздела слипшихся зерен – наблюдаются щелевидные сообщающиеся поры значительных размеров.

Агрегирование сыпучей порошкообразной сырьевой смеси определяется многими факторами, среди которых основной является вязкость жидкой фазы. Известно [249], что вязкость жидких клинкерных масс линейно зависит от глиноземистого модуля $M_{ГЛ}$ в интервале температур 1350-1500 °С. Сырьевые смеси с низким значением $M_{ГЛ}$, равным 0,64-1,5, характеризуются высокой слипаемостью

частиц при низких температурах спекания 1300 °С, что приводит к образованию крупных зёрен клинкера. Величина силикатного модуля M_c также определяет слипаемость зёрен клинкера, а именно: при M_c равном 1,5-2,09 показатель слипаемости резко возрастает [249], в результате, как недостаток, могут образовываться крупные зёрна клинкера с недостаточно обожженной средней частью. По склонности к агрегированию сырьевые смеси делят на две группы, к первой из которых относятся оба образца цементного клинкера. А именно: при силикатном модуле $M_c < 2$ и глиноземистом модуле $M_{гд} < 1,5$ смесь интенсивно агрегируется при 1300-1400 °С. В проведенном эксперименте температура не поднималась выше 1460 °С. Кроме того, независимо от химического состава, слипаемость увеличивается с повышением температуры от 1300 до 1500 °С, что связано с увеличением количества расплава. По форме конгломератов клинкера можно определить преобладающую схему их образования: слипание отдельных гранул за счет появления расплава на их поверхности с последующим уплотнением и увеличением площади поверхности контакта.

Форма сростков кристаллов внутренней части зерен (рис. 5.4б, в) определяет их принадлежность к определенным минералам. Белит хорошо кристаллизуется при температурах выше 1500 °С с образованием агрегатов кристаллов призматической и игольчатой формы. Кристаллы браунмиллерита также имеют призматическую форму. На микрофотографиях подобные образования не выявлены. Сростки кристаллов гексагональной формы (рис. 5.4б) по минералогической природе являются алитом и образуются при длительном пребывании сырьевой смеси в зоне высоких температур. Крупнокристаллические структуры обычно появляются при длительном обжиге клинкера [29]. Вместе с тем быстрое охлаждение зерен клинкера также вызвало правильную кристаллизацию минералов.

Еще одним фактором, способствующим правильной кристаллизации алита, является количество расплава, оцениваемое по величине $M_{гд}$. Уменьшение величины $M_{гд}$ с 1,28 до 0,32-0,64 [29] приводит к появлению в спеках достаточно правильных гексагональных кристаллов. В рассматриваемых случаях $M_{гд} \leq 0,81$. Присутствие железистой жидкой фазы приводит к формированию кристаллических разрезов алита округлой формы (рис. 5.4в).

Таким, образом, экспериментальные данные по химическому элементному, оксидному и минералогическому составу цементного клинкера с использованием отходов угледобычи и совокупность количественных модульных показателей свидетельствуют о целесообразности использования отходов угледобычи шахт «Хмельницкая» и им. Я.М. Свердлова в производстве портландцементного клинкера вместо глинистого компонента.

5.3.4 Физико-механические свойства цементного клинкера.

Результаты исследований легли в основу выпуска опытно-промышленной партии цементного клинкера с использованием отходов угледобычи шахт «Хмельницкая» и им. Я.М. Свердлова (образцы 1 и 2, табл. 5.2). При выпуске опытно-промышленной партии использовалась экологически безопасная технология с сухой подготовкой сырьевой смеси. Результаты проведенных физико-механических исследований цементного клинкера по ГОСТ 310.2.-96 – 310.4.-96 представлены в табл. 5.6.

Полученный цементный клинкер соответствует требованиям ТУ У Б В.2.7-00030937.12-98 «Клинкер портландцементный (товарный)».

Таблица 5.6

Физико-механические свойства образцов цементного клинкера (обозначения образцов соответствуют табл. 5.2)

| Номер образца | Предел прочности при сжатии за срок, МПа | | Классификация клинкера по активности |
|---------------|---|----------|--|
| | 2 суток | 28 суток | |
| Образец №1 | 17,5 | 43,1 | КТ 2 |
| Образец №2 | 16,0 | 41,2 | КТ 2 |

5.4 Экономическая эффективность утилизации отходов угледобычи в цементной отрасли

Комплексное использование природного сырья и отходов производства способствует повышению уровня обеспечения строительства материалами и изделиями, уменьшению затрат на геологоразведочные и поисковые работы и, следовательно, обеспечивает в целом

повышение эффективности капитальных вложений в строительство и его материально-техническую базу. Немаловажное значение имеет решение экологических вопросов – оздоровление воздушного и водного бассейнов, а также достигаемый эффект за счёт экономии сельскохозяйственных земель при ликвидации отвалов отходов [296].

Максимальное повышение уровня утилизации отходов угледобычи – чрезвычайно важная эколого-экономическая задача как средство для повышения уровня безотходности производства и эффективной защиты окружающей природной среды [26]. При этом определение экономической эффективности технологий является обязательным условием выбора рационального пути переработки отходов [296]. Поэтому следующим этапом являлось экономическое обоснование целесообразности использования отходов угледобычи в цементной промышленности.

Ранее нами установлено, что для замены глинистого компонента негорелыми породами терриконов, по расчёту многокомпонентной смеси для приготовления сырьевого шлама, в печь обжига подать можно до 10 % пород, содержащих углистые частицы (табл. 5.2), что в свою очередь снижает расход тепла на обжиг клинкера [292]. Также было установлено, что расширение диапазона введения горелой породы как гидравлически активного компонента комплексного вяжущего до 30 % на стадии помола не ухудшает его активности [290].

Расчёт экономического эффекта основан на следующих условиях:

- 1) себестоимость 1 т клинкера была принятой 950 грн.; 1 т отходов угледобычи – 20 грн.; 1 т гипса – 900 грн.;
- 2) плановая рентабельность цемента – 25 %;
- 3) плановая подача отходов угледобычи (горелых и негорелых пород) на производство вяжущего – 40 %;
- 4) производственная программа завода 1 500 000 т цемента в год;
- 5) структура формирования себестоимости комплексного вяжущего рассматривалась в сравнении с портландцементом.

Эффективность использования материальных и трудовых ресурсов с наибольшей полнотой раскрывается при изучении себестоимости продукции по статьям затрат. Постатейная форма отражения расходов при расчёте себестоимости повышает аналитические возможности этого показателя и делает сам анализ действенным и

целенаправленным, а также позволяет анализировать затраты не только по направлениям расходов, но и по местам их возникновения. Выделение места возникновения затрат в анализе даёт возможность судить не только об экономии или перерасходе при производстве продукции, но и качестве руководства и организации работы отдельных участков [297].

Затраты на материальные и топливно-энергетические ресурсы в структуре затрат на производство цемента составляют 72,5 %. Это определяет значение анализа указанной статьи затрат как одного из важнейших резервов снижения себестоимости продукции.

В статью «Сырьё и материалы» включаются затраты на сырьё покупное, а также затраты на основные материалы, которые входят в состав вырабатываемой продукции или являются необходимыми компонентами при её изготовлении (табл. 5.7). К основному сырью и материалам на цементном заводе относятся: клинкер, гипс и, в нашем случае, отходы угледобычи.

Таблица 5.7

Расчёт основных материалов на производство цемента

| № | Наименование затрат (сырьё и материалы) | Норма затрат на производство 1 т цемента, % | Сумма на произв. программу, грн. | Сумма на 1 т цемента, грн. |
|---|---|---|----------------------------------|----------------------------|
| Расчет основных материалов на производство портландцемента | | | | |
| 1 | Клинкер | 95 | 1353750000 | 902,5 |
| 2 | Гипс | 5 | 67500000 | 45,0 |
| | Итого | 100 | 1421250000 | 947,5 |
| Расчет основных материалов на производство комплексного вяжущего | | | | |
| 1 | Клинкер | 55 | 783750000 | 522,5 |
| 2 | Отходы угледобычи | 40 | 12000000 | 8,0 |
| 3 | Гипс | 5 | 67500000 | 45,0 |
| | Итого | 100 | 863250000 | 575,5 |

Из расчетов, приведенных в табл. 5.7, следует, что в случае изменения состава портландцемента и производства комплексного вяжущего позволяет сэкономить 372 грн. на каждой тонне цемента или 558 000 000 грн. при производственной программе 1,5 млн. т цемента в год.

В статью «Топливо на технологические цели» (табл. 5.8) включаются затраты на топливо используемое непосредственно в технологическом процессе. В качестве топлива на цементном заводе рассмотрено использование природного газа с теплотворной способностью 8000 ккал/м³.

В статью «Энергия на технологические цели» (табл. 5.8) учитываются затраты на энергию, используемую непосредственно в технологическом процессе. В стоимость покупных природного газа и энергии включается оплата их по установленному тарифу.

Из расчётов, приведенных в табл. 5.8, следует, что изменение состава портландцемента и производства комплексного вяжущего позволяет сэкономить 112 грн. на каждой тонне цемента или 168 000 000 грн. при производственной программе 1,5 млн. т цемента в год.

Таблица 5.8

Расчёт топливно-энергетических затрат на производство цемента

| Статьи затрат | Удельная норма расхода на 1 т цемента | Цена единицы, грн. | Сумма на произв. программу, грн. | Сумма на 1 т цемента, грн. |
|------------------------------------|---------------------------------------|--------------------|----------------------------------|----------------------------|
| Производство портландцемента | | | | |
| Топливо на технологические цели | 210 м ³ | 2,24 | 705600000 | 470,4 |
| Энергия на технологические цели | 20 кВт | 0,37 | 11100000 | 7,4 |
| Итого | – | 2,61 | 716700000 | 477,8 |
| Производство комплексного вяжущего | | | | |
| Топливо на технологические цели | 160 м ³ | 2,24 | 537600000 | 358,4 |
| Энергия на технологические цели | 20 кВт | 0,37 | 11100000 | 7,4 |
| Итого | – | 2,61 | 548700000 | 365,8 |

Такие статьи затрат, как расходы на амортизацию основного технологического оборудования, на фонд оплаты труда (ФОТ) и общепроизводственные расходы, при сохранении технологии производства не будут значительно отличаться от таковых расходов при производстве портландцемента. Группировка затрат на 1 т портландцемента и 1 т комплексного вяжущего в калькуляционном разрезе представлена в табл. 5.9.

Таблица 5.9

Расчёт себестоимости 1 т вяжущего вещества

| Виды затрат | Портландцемент | | Комплексное вяжущее | |
|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------|----------------------------------|----------------------------|
| | Сумма на произв. программу, грн. | Сумма на 1 т цемента, грн. | Сумма на произв. программу, грн. | Сумма на 1 т цемента, грн. |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Сырьё и материалы | 1421250000 | 947,500 | 863250000 | 575,500 |
| Топливо на технологические цели | 705600000 | 470,400 | 537600000 | 358,400 |
| Энергия на технологические цели | 11100000 | 7,400 | 11100000 | 7,400 |
| ФОТ | 1443000 | 0,962 | 1443000 | 0,962 |
| Амортизация | 14209,6 | 0,009 | 14209,6 | 0,009 |
| Общепроизводственные расходы | 15000 | 0,010 | 15000 | 0,010 |
| Транспортные затраты | 40000000 | 26,667 | 60000000 | 40,000 |

Продолжение табл. 5.9

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----------------------|------------|----------|------------|---------|
| Себестоимость полная | 2179422210 | 1452,948 | 1473422210 | 982,281 |
| Цена | 1800,00 | | 1400,00 | |

На рис. 5.5 представлена структура затрат производства комплексного вяжущего. Наибольший удельный вес в структуре затрат составляет статья «Сырьё и материалы» (59 %), тогда как в структуре затрат производства портландцемента этот показатель составляет 65 %, наименьший – «Амортизация» (0,00092 %).

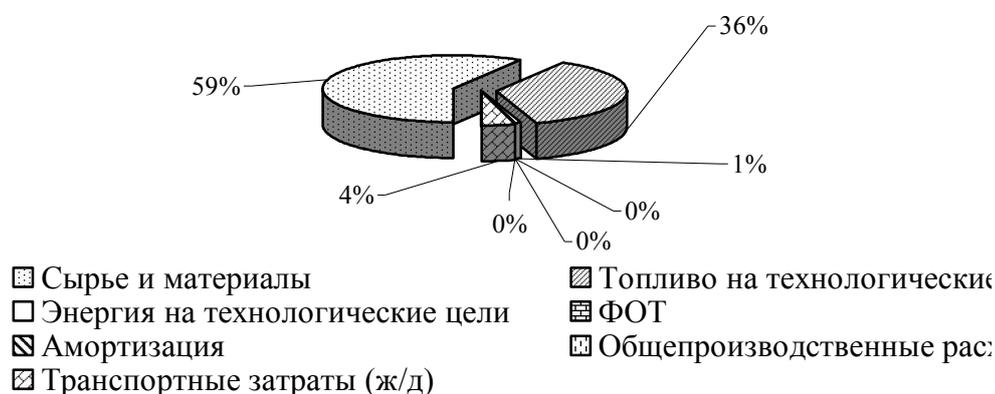


Рис. 5.5. Структура затрат производства комплексного вяжущего

Анализ структуры себестоимости позволяет сделать вывод, что себестоимость цемента может быть уменьшена за счёт изменения

состава сырьевой шихты и использования остатков топлива в отходах угледобычи в качестве технологического материала.

Экономическая оценка проекта характеризует его привлекательность в сравнении с другими альтернативными инвестициями. Оценка инвестиционных проектов с учетом временного фактора основана на использовании следующих показателей [297]: срок (период) окупаемости, чистая текущая стоимость доходов, индекс доходности.

Рассчитаем показатели оценки эффективности инвестиционных проектов: чистый дисконтированный доход (ЧДД), индекс доходности и определим период окупаемости проекта графическим способом (табл. 5.10 и рис. 5.6).

Таблица 5.10

Расчёт показателей эффективности производства комплексного вяжущего

| Наименование статьи | Года | | | | |
|-----------------------------------|-------------|---------|---------|---------|---------|
| | 1 год | 2 год | 3 год | 4 год | 5 год |
| Инвестиционные затраты, млн. грн. | 1473,47 | – | – | – | – |
| Валовые расходы, млн. грн. | 1473,42 | 1473,42 | 1473,42 | 1473,42 | 1473,42 |
| Валовые доходы, млн. грн. | 2100 | 2100 | 2100 | 2100 | 2100 |
| Прибыль, млн. грн. | 626,58 | 626,58 | 626,58 | 626,58 | 626,58 |
| Чистая прибыль, млн. грн. | 469,93 | 469,93 | 469,93 | 469,93 | 469,93 |
| Чистая прибыль, млн. грн. | 469,95 | 469,95 | 469,95 | 469,95 | 469,95 |
| Дисконтируемый доход, млн. грн. | 401,65 | 343,29 | 293,41 | 250,78 | 214,34 |
| ЧДД, грн. | 30007227,43 | | | | |
| Индекс доходности | 1,02 | | | | |

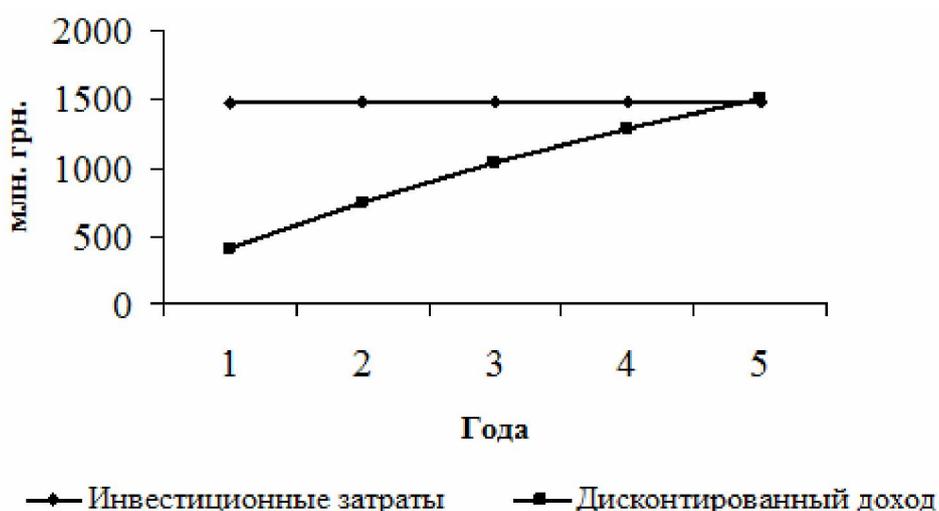


Рис. 5.6. Срок окупаемости производства комплексного вяжущего

Важным критерием может являться и фактор времени при оценке эффективности проекта, поэтому срок окупаемости проекта, который характеризует период, через который вложенные средства окупятся, в случае использования отходов угледобычи и производства комплексного вяжущего составит 4 года и 8 месяцев. Следовательно, эффективность производства комплексного вяжущего значительно превышает эффективность производства портландцемента, для которого срок окупаемости равен около 8 лет.

Проведенные расчёты показывают инвестиционную привлекательность утилизации отходов угледобычи в цементной отрасли.

5.5 Выводы

– Развито прикладное направление по вторичному использованию твердых промышленных отходов как ценного техногенного сырья. Ресурсосберегающие малоотходные эффективные разработки позволяют расширить сырьевую базу для производства вяжущих материалов, улучшают экологическую ситуацию регионов за счет утилизации крупнотоннажных промышленных отходов. Разработки готовы к внедрению в производство.

– Разработан способ производства радиационно безопасного ШПЦ с использованием отвальных доменных шлаков. Обоснованы стадии производственного процесса и технологическая схема, обеспечивающие преимущества в решении задач охраны ОПС и снижении доз облучения населения за счет использования ШПЦ с минимальной эманацией изотопов радона.

– Показано, что отходы угледобычи могут рационально использоваться в производстве вяжущих материалов по различным направлениям в зависимости от степени самообжига в отвалах. Горелые породы пригодны как гидравлически активные добавки при помолу; негорелые породы служат качественным сырьевым компонентом производства цементного клинкера.

– Разработан состав нового комплексного вяжущего материала с использованием отходов угледобычи. Экспериментально обоснован количественный состав, обеспечивающий стабилизацию показателей прочности при сжатии и повышение уровня утилизации горелых пород угольных терриконов.

– Доказано возможное практическое использование негорелых пород угледобычи шахт им. Я. М. Свердлова и «Хмельницкая» в производстве портландцементного клинкера в сырьевой смеси вместо глинистого компонента. Экспериментально обосновано полное соответствие оксидного и минералогического состава образующего цементного клинкера соответствующим нормам.

– Обоснована экономическая эффективность использования отходов угледобычи в цементной промышленности. Показано снижение затрат на производство цемента с использованием отвальных пород угледобычи. Определена инвестиционная привлекательность утилизации отходов угледобычи в цементной отрасли.

6 ОБЕСПЕЧЕНИЕ РАДИАЦИОННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОЙМАТЕРИАЛОВ

Облучение населения осуществляется не только на открытой местности, но и в жилых помещениях. При этом мощность дозы в помещениях часто зависит от вида строительных материалов, из которых возведено здание. Установлено, что здания, сооружённые из каменных строительных материалов, дают дополнительное γ -излучение за счёт ЕРН. Средняя эквивалентная доза γ -излучения для развитых стран мира составляет 350-411 мкЗв/год [185].

Использование отходов производства при изготовлении многокомпонентных строительных материалов, которые концентрируют ЕРН, такие как ^{226}Ra , ^{40}K и ^{232}Th , является одной из причин технологически измененного радиационного фона. Критерием оценки строительных материалов является эффективная удельная активность ЕРН ($C_{\text{эфф.}}$) [178], рассчитываемая по формуле (2.2). Строительные материалы согласно величине $C_{\text{эфф.}}$ разделяются на 4 класса радиационной опасности.

К I классу относятся строительные материалы с $C_{\text{эфф.}} < 370$ Бк/кг [177], данные материалы могут использоваться для всех видов строительства при формировании жизненного цикла городского жилищного фонда. При использовании шлаковых отходов в производстве материалов для жилищного строительства необходимым требованием является соблюдение этого условия.

Однако при радиоактивном распаде ЕРН ^{226}Ra и ^{232}Th образуются радионуклиды радона, соответственно, радон ^{222}Rn и торон ^{220}Rn , которые обуславливают ингаляционную дозу облучения человека при их поступлении в воздух каменного помещения. Вклад радоновой составляющей составляет 78 % от суммы всех естественных источников, что значительно превышает дозу облучения населения вследствие Чернобыльской катастрофы [198]. Жители домов, где создались условия для накопления радона и торона, могут получить индивидуальные дозы облучения лёгких, достигающие опасного уровня – 1 Зв/год [185].

6.1 Обеспечение радоновой безопасности в помещениях, изготовленных из строительных материалов с включением техногенного сырья

Использование шлаковых отходов в качестве компонентов строительных материалов влечет за собой изменение радиационной обстановки в помещении, так как они имеют более высокие значения $C_{эфф.}$, чем цемент, песок, отработанная формовочная смесь и другие компоненты бетонов. Поэтому именно твердые отходы обуславливают повышение ингаляционной дозы облучения $D_{лег.}$. Основную часть внутренней дозы облучения вследствие воздействия радона ^{222}Rn человек получает, находясь в помещениях жилых и производственных зданий, где наблюдается его повышенная концентрация. Влияние радона и его дочерних продуктов распада (ДПР) обуславливает 80 % величины получаемой дозы внутреннего облучения. Наиболее весомым источником поступления радона в воздух помещений сооружения являются строительные материалы, используемые для изготовления ограждающих конструкций здания. Они определяют 60-90 % объемной концентрации радона в воздухе помещений [172].

Расчёт лёгочной дозы облучения радоном будет достаточно точным, если исходным параметром для него будет значение удельной активности ^{226}Ra (C_{Ra}) в шлаковых отходах.

Способность строительного материала к радоновыделению оценивается по величине коэффициента эманации η . По значению η все строительные материалы делятся на две группы: материалы, которые подверглись при их изготовлении высокотемпературной обработке и которые не подвергались ей. К материалам первой группы относятся красный кирпич, зола, цемент, керамзитовый гравий, шлаки, для которых $\eta \sim 1-2$ %. Низкая эманация радона обусловлена изменением микроструктуры материала при его высокотемпературной обработке: спеканием микрочастиц и образованием замкнутых пор. К материалам второй группы относится силикатный кирпич, щебень, гравий, песок и т. п. Для них характерен более высокий коэффициент эманации $\eta \sim 10-20$ %.

При изготовлении многокомпонентных бетонов эманация отдельных его компонентов не изменяется, поскольку не изменяется их микроструктура, например, микроструктура шлаков. Это дает

возможность оценивать вклад каждого компонента бетона в эффективную удельную активность радия $C_{\text{эфф. Ra}}$ и, следовательно, в объемную активность ^{222}Rn в воздухе помещений и уровень облучения. $C_{\text{эфф. Ra}}$ рассчитывается по формуле

$$C_{\text{эфф. Ra}} = C_{\text{Ra}} \cdot \eta. \quad (6.1)$$

Для высокодисперсных добавок η может вырасти приблизительно в 10 раз, когда при изготовлении бетона они растворяются и изменяют свою микроструктуру.

Обеспечение радоновой безопасности в помещениях, изготовленных из строительных материалов с включением техногенного сырья, основывается на поддержании легочной дозы облучения на допустимом уровне. Основными принципами радоновой безопасности являются: снижение массового вклада компонентов техногенно измененного радиационного фона и увеличение кратности воздухообмена с целью снижения объемной активности радона. В связи с этим разработаны ниже приведенные методики [298-300].

6.1.1. Максимальное содержание шлаковых отходов в многокомпонентных строительных материалах при условии соблюдения лёгочной дозы облучения радоном на допустимом уровне. При определённой массовой доле шлаковых наполнителей эманация радионуклидов радона может превысить безопасные для здоровья человека уровни. Разработанная методика [298] позволяет рассчитать максимальное содержание шлаковых отходов в многокомпонентных строительных материалах при условии соблюдения минимальной лёгочной дозы облучения радоном. Расчет основывается на экспериментальных данных гамма-спектрометрического анализа по определению удельных активностей ЕРН ($C_{\text{ЕРН}}$) в образцах шлаковых отходов и эффективных удельных активностей строительных материалов.

Максимальная концентрация ^{222}Rn в порах образцов материалов $C_{\text{Rn max}}$ определяется по уравнению [183]

$$C_{\text{Rn max}} = \frac{C_{\text{эфф. Ra}} \cdot \rho}{P} = \frac{C_{\text{Ra}} \cdot \rho \cdot \eta}{P}, \text{ Бк/м}^3 \quad (6.2)$$

где ρ – плотность материала, кг/м^3 ;
 η – коэффициент эманирования;

P – пористость образца %.

Величина $C_{Rn \max}$ определяет значение объемной активности радона в воздухе помещений, последняя, в свою очередь, зависит от скорости воздухообмена. В связи с этим концентрация радона в воздухе помещения C_{Rn} составляет приблизительно $0,01C_{Rn \max}$, что связано со стек-эффектом и присутствием отходов в стройматериалах, главным образом, в виде добавок

$$C_{Rn \text{ пом.}} = 0,01C_{Rn \max}. \quad (6.3)$$

Средняя годовая тканевая (легочная) доза облучения человека за счет радона ($D_{\text{лег.}}$) для неветилируемого помещения рассчитывается по формуле [262]

$$D_{\text{лег.}} = 5 \cdot 10^{14} C_{Rn}, \text{ бэр / год} = 1,351C_{Rn \max}, \quad (6.4)$$

где $D_{\text{лег.}}$, мЗв/год; C_{Rn} , Ки/л; $C_{Rn \max}$, Бк/м³.

Легочную дозу для вентилируемого помещения определяют по формуле [262]

$$D_{\text{лег.}} = 1,4 \cdot 10^{14} \cdot C_{Rn}, \quad (6.5)$$

где $D_{\text{лег.}}$, бэр/год.

При выведении этих формул был допущен ряд условностей [262]: концентрация радона и торона во вдыхаемом воздухе постоянная; радон и торон находятся в равновесии с продуктами их распада. Дозы рассчитывают из приближения, что в лёгких человека задерживается около 60 % аэрозольных частиц, которые несут радиоактивные продукты распада изотопов радона; объем легких равняется 3000 см³, а их масса – 800 г.

В случае вентилируемого помещения расчет легочной дозы облучения показывает, что чаще всего $D_{\text{лег.}}$ ниже допустимого значения по Украине 15 мЗв/год [178] даже при условии расчетов для чистых шлаков. Поэтому шлаковые отходы могут быть рекомендованы в качестве заполнителей для шлакоблоков с максимально возможным их содержанием.

Рассчитана $D_{\text{лег.}}$ для неветилируемого помещения может превышать допустимое значение $D_{\text{лег.}}$ по Украине 15 мЗв/год [178]. Рекомендованный выше расчет $D_{\text{лег.}}$ сделан для чистого шлака, но в строительной композиции его содержание составляет менее 100 %.

Для соблюдения НРБУ необходимо, чтобы содержание шлака в строительном материале N (%) не превышало определенного содержания, которое определяется по отношению

$$N = \frac{1500}{D_{\text{лег.}}}, \%, \quad (6.6)$$

где $D_{\text{лег.}}$, мЗв/год.

Шлакоматериалы с содержанием шлаков больше, чем значение по отношению (6.6) согласно нормам радоновыделения, не могут быть рекомендованы для жилищного строительства.

Разработанная методика внедрена и использовалась ООО «Геомакс» (г. Харьков) в производстве шлакоблоков с использованием золошлаковых отходов Змиевской ГРЭС. Фактический годовой природоохранный экономический эффект, определенный исходя из уменьшения ущерба здоровью населения, составил 7500 грн.

6.1.2. Расчет кратности воздухообмена в помещении при условии обеспечения радоновой безопасности. Объёмная активность радона и его ДПР в воздухе помещений существенно зависит от скорости воздухообмена. Именно этот фактор необходимо учитывать при гигиеническом обосновании норм воздухообмена в жилых помещениях. Нами предложена методика расчета кратности воздухообмена в помещении здания при условии обеспечения радоновой безопасности [299]. Исходной величиной для расчета является удельная активность ^{226}Ra (C_{Ra}) в строительных материалах, экспериментально определяемая гамма-спектрометрическим методом. Величина удельной активности ^{226}Ra позволяет определить массу радия (m_{Ra}), которая содержится в 1 кг строительного материала, по формуле

$$m_{\text{Ra}} = \frac{a_{\text{Ra}} \cdot 226}{6,02 \cdot 10^{23}} = 2,77 \cdot 10^{-11} \cdot C_{\text{Ra}}, \text{ г/кг}, \quad (6.7)$$

где 226 – атомный вес нуклида ^{226}Ra , г;

$6,02 \cdot 10^{23}$ – число Авогадро, то есть количество атомов ^{226}Ra , что содержится в 1 моль стройматериала;

a_{Ra} – количество атомов ^{226}Ra , которое содержится в 1 кг стройматериала, определяется по соотношению

$$a_{\text{Ra}} = \frac{C_{\text{Ra}}}{\lambda} = \frac{C_{\text{Ra}} \cdot T}{0,693} = 7,37 \cdot 10^{10} \cdot C_{\text{Ra}}, \text{ атомов/кг}, \quad (6.8)$$

где C_{Ra} – удельная активность ^{226}Ra в строительном материале, Бк/кг;
 λ – постоянная радиоактивного распада ^{226}Ra , с^{-1} ;
 T – период полураспада ^{226}Ra , с ($T_{\text{Ra}} = 1620$ лет = $5,11 \cdot 10^{10}$ с).

Если считать, что 1 грамм ^{226}Ra выделяет за сутки 1 мм^3 ^{222}Rn [301], то объем радона (V_{Rn}) в строительном материале окружающих конструкций помещения (стены, потолок, пол) определяется по формуле

$$V_{\text{Rn}} = m_{\text{Ra}} \cdot m_{\text{мат.}} = 2,77 \cdot 10^{-11} \cdot C_{\text{Ra}} \cdot d \cdot S \cdot \rho, \text{ мм}^3/\text{сут.}, \quad (6.9)$$

где $m_{\text{мат.}}$ – масса использованного строительного материала, кг;
 d – половина толщины окружающих конструкций, м;
 S – площадь помещения, м^2 ;
 ρ – плотность материала, $\text{кг}/\text{м}^3$.

В уравнении (6.9) учтено, что для ^{222}Rn длина диффузии в строительных конструкциях составляет около 20 см [183]. При этом для обычных толщин стен и перекрытий (от 50 до 10 см) это значение мало отличается от половины толщины стены.

Процесс эксхалляции радона из строительных материалов в воздух помещения включает два этапа: эманирование радона во внутренние поры материала и диффузию атомов радона по этим порам с последующим выходом из материала в воздух помещения. Такое разделение оправданно тем, что коэффициент диффузии радона внутри плотного вещества очень мал, поэтому из материала выходят практически только те атомы радона, которые попали во внутренние поры в результате агрегатной отдачи при α -распаде ^{226}Ra . Количество радона, выходящее в поры материала, характеризуется коэффициентом эманирования материала η [183].

Основным параметром строительных материалов, который определяет как скорость эксхалляции радона из строительных конструкций, так и его объемную активность в воздухе помещения, является $C_{\text{эфф. Ra}}$, которая рассчитывается по формуле (6.1).

При решении поставленной задачи пренебрегали поступлением радона в помещение с атмосферным воздухом и эксхалляцией радона из почвы под зданием, а скорость эксхалляции радона для всех стен, пола и потолка, изготовленных из одинакового материала, считалась

одинаковой. При этих условиях суточный объем радона в воздухе помещения ($V_{\text{Rn пом.}}$) равен

$$V_{\text{Rn пом.}} = 2,77 \cdot 10^{-17} \cdot C_{\text{Ra}} \cdot \eta \cdot P \cdot d \cdot S \cdot \rho, \text{ л/сут.} \quad (6.10)$$

Доза облучения лёгочной ткани зависит от объемной активности радона и его ДПР в воздухе помещений. Удельная суточная активность радона (C_{Rn}) в воздухе помещения определяется на основе величины $V_{\text{Rn пом.}}$ по формуле

$$C_{\text{Rn}} = \frac{0,693 \cdot a_{\text{Rn}}}{T_{\text{Rn}}}, \text{ Бк/сут., или}$$

$$C_{\text{Rn}} = \frac{0,693 \cdot 7,44 \cdot 10^5 C_{\text{Ra}} \cdot \eta \cdot P \cdot d \cdot S \cdot \rho}{T_{\text{Rn}}} = 1,56 \cdot C_{\text{Ra}} \cdot \eta \cdot P \cdot d \cdot S \cdot \rho, \quad (6.11)$$

где T_{Rn} – период полураспада ^{222}Rn (3,83 сут. или 330912 с);

a_{Rn} – количество атомов ^{222}Rn , которое содержится в воздухе помещения, определяется по соотношению

$$a_{\text{Rn}} = \frac{V_{\text{Rn пом.}} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{22,4} = 7,44 \cdot 10^5 C_{\text{Ra}} \cdot \eta \cdot P \cdot d \cdot S \cdot \rho, \text{ ат./сут.} \quad (6.12)$$

Объёмная активность радона зависит от размеров и формы помещения. Для помещения объемом $V_{\text{пом.}}$ объёмная суточная активность радона (C_{Rn_0}) в воздухе будет составлять

$$C_{\text{Rn}_0} = \frac{C_{\text{Rn}}}{V_{\text{пом.}}} = \frac{1,56 \cdot C_{\text{Ra}} \cdot \eta \cdot P \cdot d \cdot S \cdot \rho}{V_{\text{пом.}}}, \text{ Бк/м}^3. \quad (6.13)$$

Инертный газ ^{222}Rn непрерывно поступает в воздух помещения, где остается до тех пор, пока этот воздух не будет выведен в атмосферу с помощью вентиляции.

Согласно НРБУ-97 среднегодовая эквивалентная равновесная объёмная активность радона и его ДПР в воздухе помещений проектируемых, строящихся и реконструируемых зданий и сооружений с постоянным пребыванием людей не должна превышать 50 Бк/м³ (100 Бк/м³ для эксплуатируемых помещений зданий) [178]. Для установления вентиляционного оборудования и соблюдения норма-

тивной величины 50 Бк/м^3 необходимо, чтобы выведение радона равнялось его поступлению, тогда

$$C_{\text{Rn o}} - \Delta C_{\text{Rn}} = 50, \quad (6.14)$$

где ΔC_{Rn} – разница между суточным удалением и поступлением радона в воздух помещения сооружения, которое рассчитывается по выражению

$$24 \cdot 3600 \cdot C_{\text{Rn o}} \cdot k - C_{\text{Rn o}} = \Delta C_{\text{Rn}}, \quad (6.15)$$

где $24 \cdot 3600 \cdot C_{\text{Rn o}} \cdot k$ – суточное удаление радона из воздуха помещения, Бк/м^3 ;

k – кратность воздухообмена (замена объемов воздуха за 1 с);

$C_{\text{Rn o}}$ – суточное поступление радона в воздух помещения, Бк/м^3 .

Если учесть возможность нахождения помещения без вентиляции в течение n суток, то формула (6.14) с учётом выражения (6.15) примет вид

$$n \cdot C_{\text{Rn o}} - C_{\text{Rn o}} (24 \cdot 3600 \cdot k - 1) = 50.$$

Кратность воздухообмена в помещении при этих условиях может рассчитываться по следующей формуле:

$$k = \frac{(n+1)C_{\text{Rn0}} - 50}{24 \cdot 3600 \cdot C_{\text{Rn0}}}, \text{ объёмов/с.} \quad (6.16)$$

С учетом соотношения (6.13) формула (6.16) примет вид

$$k = 1,16 \cdot 10^{-5} (n+1) - \frac{3,7 \cdot 10^{-4} \cdot V_{\text{пом.}}}{C_{\text{Ra}} \cdot \eta \cdot P \cdot d \cdot S \cdot \rho}, \text{ объёмов/с.} \quad (6.17)$$

Таким образом время, в течение которого должен замениться весь объем воздуха в помещении для обеспечения условия радоновой безопасности, рассчитывают по соотношению

$$t = 1/k. \quad (6.18)$$

6.2 Методика моделирования радиационного фона в помещениях

Естественные радионуклиды, которые содержатся в строительных материалах, используемых для сооружения стен и междуэтажных перекрытий, создают поле гамма-излучения в помещении. Соотношение между мощностью дозы в помещении и удельной активностью радионуклидов в строительных материалах зависит от спектра гамма-излучения этих радионуклидов, размеров помещения, площади окон и дверей, толщины стен и перекрытий [183]. С позиций обеспечения минимальных условий облучения человека в помещении представляет интерес моделирование мощности дозы гамма-излучения строительных материалов в помещениях разной формы. В связи с этим разработана соответствующая оригинальная методика [300], описанная в работе [302].

Для решения поставленной задачи рассматривались помещения разной формы. На первом этапе было проанализировано изменение гамма-фона над отдельной плитой размерами $A \times B \times H$, выполненной из строительного материала, в котором равномерно распределены ЕРН. При этом принят ряд условностей:

- рассматривали только гамма-излучение, пренебрегали другими видами излучения и эксхалацией радона;
- учитывали одновременное поглощение γ -излучения при прохождении толщи материала;
- материал считали изотропным, условия – стационарными (период полураспада считался равным ∞);
- не учитывали интерференцию полей от различных источников;
- дозиметр, с помощью которого измеряли мощность γ -излучения, считали точечным по отношению к плите.

Тогда мощность экспозиционной дозы P_0 , которая создается произвольным элементарным объемом dV_2 плиты в точке O (при $h \geq R$), будет равна

$$P_0 = \frac{P_S \cdot R^2}{x^2 + y^2 + z^2}, \quad (6.19)$$

где P_S – мощность дозы в точке S , создаваемая элементарным объемом dV_1 ;

R – расстояние от элементарного объема dV_1 до точки S ;
 h – расстояние от элементарного объема dV_1 до точки O ;
 x, y, z – координаты произвольной точки O (рис. 6.1).

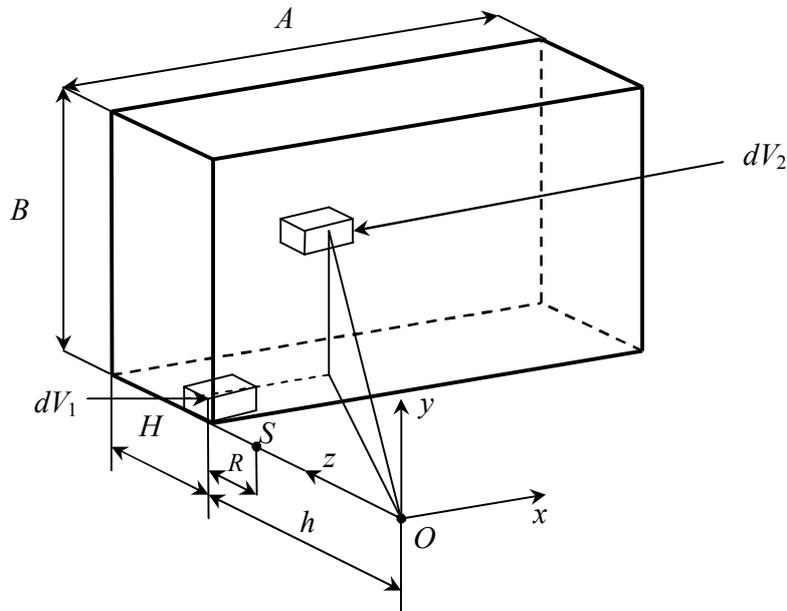


Рис. 6.1. Система координат для расчета мощности экспозиционной дозы от элементарного объема материала

Для определения мощности дозы в точке O (начало координат), создаваемой всей плитой с размерами $A \times B \times H$ (рис. 6.1), предлагается условно разделить плиту на конечное число единичных элементов (дискретных источников). Все линейные размеры далее приведены в относительных единицах (отношение размера плиты или расстояния к определённому размеру элемента). Мощность дозы будет равняться сумме соответствующих значений для отдельных элементов

$$P_{0\Sigma} \approx P_S R^2 \sum_{x=1}^A \sum_{y=1}^B \sum_{z=h}^{H+h} \frac{1}{(x^2 + y^2 + z^2) 2^{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \cdot \left(\frac{z-h}{zd}\right)}}, \quad (6.20)$$

где $2^{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \cdot \left(\frac{z-h}{zd}\right)}$ – величина ослабления гамма-излучения в толщине материала плиты;

$\frac{z-h}{z}$ – коэффициент подобия большого и малого;

$\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \cdot \left(\frac{z-h}{z}\right)$ – толщина материала, которую преодо-

леват луч от объема dV_2 к точке O (рис. 6.1);

d – толщина слоя половинного ослабления материала плиты (справочная величина).

Для решения практических задач относительно определения мощности дозы необходимо определить мощность дозы в произвольной точке P_S , создаваемую элементарным объемом, для данного материала следующим образом: изготовить опытный образец плиты с определенными размерами ($A \times B \times H$); экспериментально определить мощность дозы $P_{\text{изм.}}$ ($P_{\text{изм.}} = P_{0\Sigma}$) в произвольной точке на определенном расстоянии R ; вычислить $P_S \cdot R^2$ как удельную величину для материала данной плиты по формуле

$$P_S \cdot R^2 = \frac{P_{\text{изм.}}}{\sum_{x=1}^A \sum_{y=1}^B \sum_{z=h}^{H+h} \frac{1}{(x^2 + y^2 + z^2) \cdot 2 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \left(\frac{z-h}{zd}\right)}}. \quad (6.21)$$

Для определения мощности дозы от нескольких плит (в помещении) необходимо просуммировать мощность дозы от каждой плиты отдельно.

Для практического определения радиационного фона в помещении использована математическая модель (рис. 6.2), созданная в среде компьютерной программы Mathcard-14 на основании формулы (6.21) [303].

$$A := \quad B := \quad H := \quad y_0 := \quad d := \quad R := \quad h := \quad PR^2 :=$$

$$N := \left[\begin{array}{l} \text{for } x_0 \in 1..A-2 \cdot h \\ \quad \text{for } z_0 \in 1..B-2 \cdot h \\ \quad \quad L_{x_0, z_0} \leftarrow \sum_{x=-h}^{A-h} \sum_{z=-h}^{B-h} \left[\sum_{y=H}^{H+h} \frac{P \cdot R^2}{\left[(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 + (z-z_0)^2 \right] \cdot 2} \frac{\left[\sqrt{(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 + (z-z_0)^2} \right] \cdot (y-H)}{(y-y_0)d} + \right. \\ \quad \quad \quad \left. + \sum_{y=-h}^{-1} \frac{P \cdot R^2}{\left[(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 + (z-z_0)^2 \right] \cdot 2} \frac{\left[\sqrt{(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 + (z-z_0)^2} \right] \cdot y}{(y-y_0)d} \right] + \\ \quad \quad \quad + \sum_{y=1}^H \sum_{z=1}^{B-2 \cdot h} \left[\sum_{x=A-2 \cdot h}^{A-h} \frac{P \cdot R^2}{\left[(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 + (z-z_0)^2 \right] \cdot 2} \frac{\left[\sqrt{(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 + (z-z_0)^2} \right] \cdot (x-A+2 \cdot h)}{(x-x_0)d} + \right. \\ \quad \quad \quad \left. + \sum_{x=-h}^{-1} \frac{P \cdot R^2}{\left[(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 + (z-z_0)^2 \right] \cdot 2} \frac{\left[\sqrt{(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 + (z-z_0)^2} \right] \cdot x}{(x-x_0)d} \right] + \\ \quad \quad \quad + \sum_{x=-h}^{A-h} \sum_{y=1}^H \left[\sum_{z=-h}^{-1} \frac{P \cdot R^2}{\left[(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 + (z-z_0)^2 \right] \cdot 2} \frac{\left[\sqrt{(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 + (z-z_0)^2} \right] \cdot z}{(z-z_0)d} + \right. \\ \quad \quad \quad \left. + \sum_{z=B-2 \cdot h}^{B-h} \frac{P \cdot R^2}{\left[(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 + (z-z_0)^2 \right] \cdot 2} \frac{\left[\sqrt{(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 + (z-z_0)^2} \right] \cdot (z-B+2 \cdot h)}{(z-z_0)d} \right] \end{array} \right]$$

Рис. 6.2. Математическая модель для расчета пространственного изменения мощности экспозиционной дозы γ -излучения: A, B, H – размеры помещения; y_0 – высота площади измерения в системе координат (x, y, z) ; d – толщина слоя половинного ослабления материала; h – толщина плиты; P – мощность дозы, создаваемая единичным элементом плиты в точке, которая находится на единичном расстоянии R от его центра.

Точность результата расчёта можно повысить путём увеличения количества единичных элементов, уменьшая при этом их размеры. Деление плиты на единичные элементы может быть не только условным, но и реальным. Реальными единичными элементами можно считать кирпич, блоки и кафельную плитку.

От распределения мощности экспозиционной дозы зависят условия существования человека и работы обслуживающего персонала в каменных помещениях, расположение рабочих мест, схемы рационального расположения установок и рационализация режимов их эксплуатации, в первую очередь прецизионного оборудования.

Расчёт для тонкой вертикальной стены, изготовленной из однородного строительного материала, позволил построить схему распространения мощности экспозиционной дозы излучения ($P_{\text{эксп.}}$) в зависимости от расстояния (рис. 6.3а). Возле стены мощность дозы возрастает, на схеме этому соответствует красный цвет. Увеличение толщины стены приводит к более резкому подъёму $P_{\text{эксп.}}$ возле стены (рис. 6.3б).

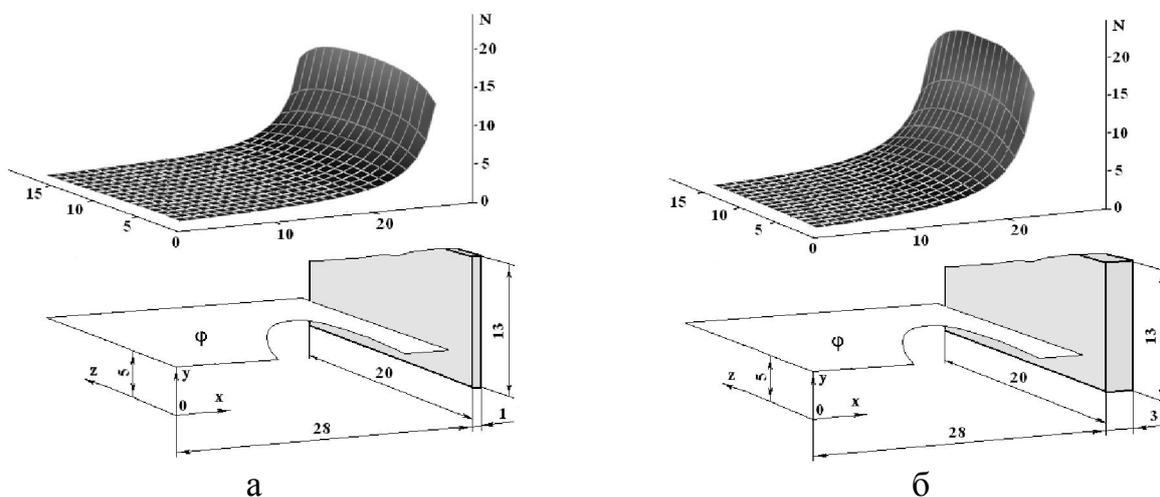


Рис. 6.3. Распространение мощности экспозиционной дозы излучения от вертикальной стены из однородного строительного материала: а – незначительная толщина стены; б – большая толщина стены

В случае излучения от пола определённой толщины, изготовленного из строительных материалов с разным слоем половинного ослабления (d), расчёт показывает наличие максимума $P_{\text{эксп}}$ в центре плиты (рис. 6.4). Величина максимума тем больше, чем выше значение d .

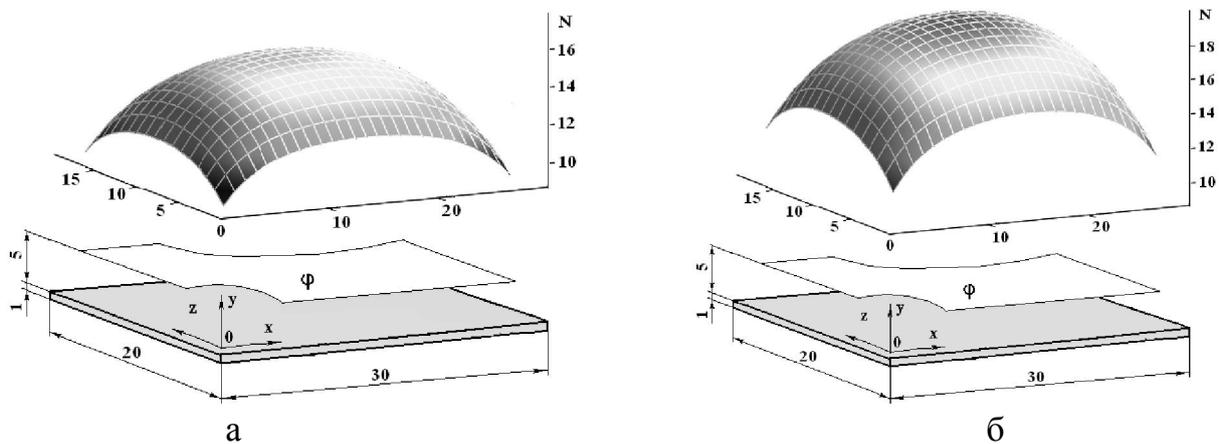


Рис. 6.4. Радиационное поле над горизонтальной плитой из однородного строительного материала при толщине слоя половинного ослабления в условных единицах: а – $d = 2$; б – $d = 6$

Особый интерес представляет уровень гамма-излучения в жилых и промышленных сооружениях. Мощность гамма-излучения определяется двумя основными факторами: содержанием ЕРН в строительных материалах и изменением геометрии облучения человека в помещениях (в помещении геометрия облучения приближается к 4π). В зависимости от вида материалов, из которых изготовлены строительные конструкции, в разных точках объема помещения варьирует величина мощности экспозиционной дозы излучения.

Если всё помещение изготовлено из однородного строительного материала, то повышение мощности дозы отмечается в его углах (рис. 6.5). Подъём $P_{\text{эксп.}}$ в углах будет тем больше, чем выше помещение.

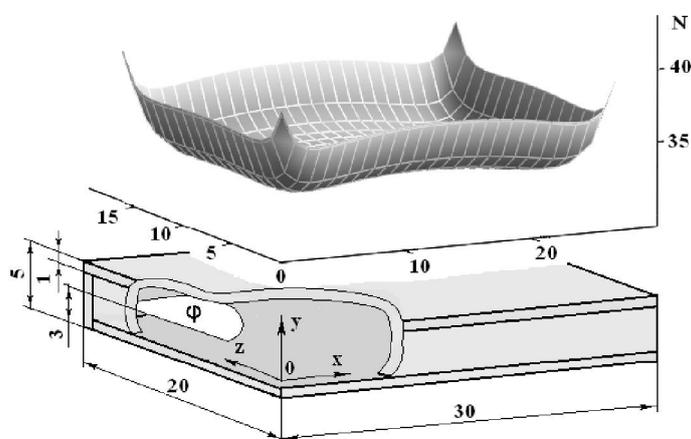


Рис. 6.5. Радиационный фон в помещении, изготовленном из однородного строительного материала

Значительное повышение $P_{\text{эксп.}}$ отмечено в углу помещения, две стены которого изготовлены из строительного материала с повышенным содержанием радионуклидов (рис. 6.6).

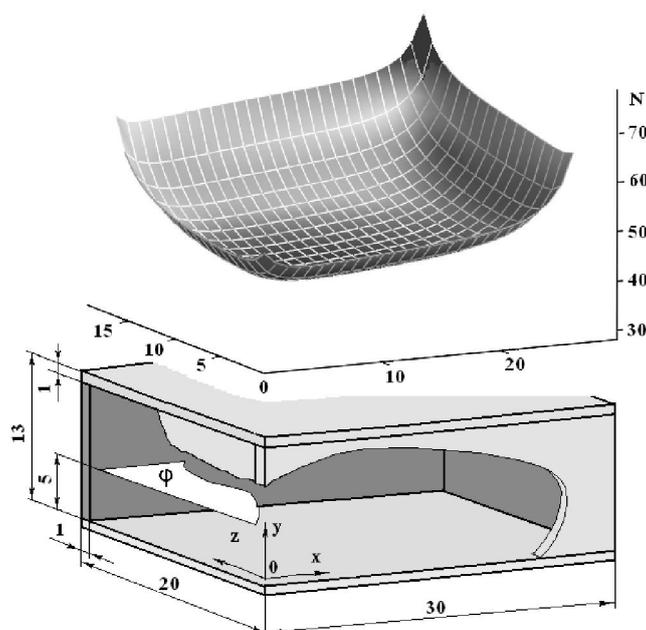


Рис. 6.6. Радиационный фон в центре помещения, две стены которого характеризуются повышенной радиоактивностью

С учетом широкого диапазона ионизирующих излучений расположение рабочих мест персонала зависит от параметров и типов излучений естественных и искусственных источников, расстояния от источника излучения до рабочего места, нахождения в определенной точке помещения [304].

Таким образом, данная математическая модель позволяет установить значения мощности экспозиционной дозы в заданных точках одного помещения, что даёт возможность спрогнозировать вероятные дозы облучения людей ещё на этапе проектирования зданий жилищного и промышленного назначения, с которого начинается технологическое обеспечение радиационной безопасности объектов строительства.

В этих условиях улучшение охраны труда и повышение безопасности жизнедеятельности возможны только на основании использования технологических и организационных приёмов во время установления уровня регулирования для контролируемых параметров на всех этапах строительного производства.

6.3 Выводы

– Развито научное направление по обеспечению радиационной безопасности при использовании техногенного сырья в производстве строительных материалов. Обоснована необходимость нормирования строительных материалов не только по фактору опасности – γ -излучению, но и по эманированию радона в воздух помещений.

– Сформулированы принципы обеспечения радоновой безопасности, на основе которых разработаны методики определения максимального массового вклада техногенных промышленных отходов в многокомпонентных строительных материалах и расчета кратности воздухообмена в каменном помещении.

– Разработанная методика моделирования мощности дозы гамма-излучения строительных материалов в помещениях разной формы позволяет обеспечить минимальные условия облучения человека в помещении.

ВЫВОДЫ

– Развито научное направление по выявлению полезных свойств твердых промышленных отходов с обеспечением их дальнейшей утилизации в качестве технических материалов. 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, присутствие гидравлически активных минералов, наличие аморфного состояния веществ, необходимое соотношение оксидов главных элементов, соответствие модульной классификации и величинам коэффициентов качества и насыщения, соответствие требованиям норм радиационной безопасности.

– Пополнена база данных по радиоактивным свойствам компонентов техногенно измененного радиационного фона. Проведена классификация твердых отходов по радиационной опасности. Обоснована необходимость радиационного мониторинга терриконов, упреждающего их разработку. Оптимизированы принципы, определяющие направление использования компонентов техногенно измененного радиационного фона в производстве вяжущих материалов с учетом радиационной безопасности получаемого продукта.

– Доказано проявление сорбционной активности силикатсодержащими шлаками. Подобраны режимы оптимальной активации шлаков в зависимости от природы сорбента и сорбата. Показана экономическая целесообразность применения шлаковых сорбентов в адсорбционных технологиях очистки сточных вод от органических красителей.

– Усовершенствованы и разработаны новые подходы к комплексному использованию отходов производства на межотраслевом уровне. Представлены практические разработки готовые к внедрению, позволяющие ликвидировать экологические проблемы регионов, характеризующихся накоплением твердых промышленных отходов. Показано, что утилизация отходов в производстве вяжущих материалов уменьшает их количество, расширяет сырьевую базу, повышает эффективность технологического процесса изготовления

вяжущих, с одновременным сокращением материальных и топливно-энергетических производственных затрат и высоким экономическим эффектом.

– Конкретизированы направления использования изученного отвального доменного шлака и отходов топливной энергетики в производстве вяжущих веществ: в качестве компонента сырьевой смеси производства портландцементного клинкера при частичной замене глинистого компонента, в производстве шлакопортландцемента, в качестве наполнителя бетонов.

– Обоснован выбор направления утилизации отходов угледобычи как нерудных материалов в производстве вяжущих в зависимости от степени их обжига в терриконах. Экспериментально обосновано использование горелых пород терриконов в качестве активных минеральных добавок. Разработан новый комплексный вяжущий материал, включающий обожженные породы угледобычи.

– Рекомендовано использование исследованных негорелых пород терриконов в качестве корректирующих или активных добавок к портландцементному клинкеру, в производстве известково-шлакового вяжущего, в составе сырьевой смеси производства глиноземистого и портландцементного клинкера. Экспериментально в опытно-промышленных условиях обосновано соответствие оксидного, минералогического состава и прочностных характеристик образующегося цементного клинкера соответствующим нормам.

– Обоснована экономическая эффективность использования отходов угледобычи в цементной промышленности. Показано снижение затрат на производство цемента с использованием отвальных пород угледобычи. Определена инвестиционная привлекательность утилизации отходов угледобычи в цементной отрасли.

– Обоснована необходимость ограничения факторов радиационной опасности: γ -излучения и поступления радона из пор строительного материала. Разработаны новые теоретические подходы по оценке радоновой опасности на основе обеспечения допустимого уровня лёгочной дозы облучения радоном. Разработаны прикладные методики по снижению объемной активности радона в помещении.

– Оригинальная методика моделирования мощности дозы гамма-излучения строительных материалов в помещениях разной формы позволяет рационально разместить рабочие места и обеспечить минимальные условия облучения человека в помещении.

– Скорректирован единый подход к исследованию свойств твёрдых промышленных отходов, позволяющий наиболее эффективно и полно изучить их свойства, дать прогноз относительно перспектив утилизации отходов, сэкономить материальные и энергетические ресурсы как при исследованиях, так и при дальнейшем использовании отходов в качестве технических материалов.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А.1

Минералогический состав доменных шлаков [27]

| Особенности шлака | Минеральные фазы | Формула |
|--|---|---|
| Повышенное содержание глинозёма | Мелилит (твёрдый раствор геленита и окерманита) | $m \text{ 2CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $n \text{ 2CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ |
| Высокое содержание оксида магния | В мелилите преобладает окерманитовая составляющая. Кроме мелилита, кристаллизуются псевдоволластонит, волластонит, диопсид и твёрдые растворы других пироксенов | $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\alpha\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\beta\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{MgO} (\text{FeO}$, $\text{MnO}) \cdot 2\text{SiO}_2$ |
| Повышенная основность | Образование форстерита. Образование мервинита, монтичеллита, алюмомагне- зиальной шпинели | $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ |
| Низкая основность | Возможно образование анортита и авгита | $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ |
| Низкое содержание оксидов алюминия и магния. | | |
| Мелилит в их основе играет подчинённую роль при: | | |
| $\text{CaO}/\text{SiO}_2 \leq 1,1$ | Преобладает псевдоволластонит | $\alpha\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$ |
| $\text{CaO}/\text{SiO}_2 \geq 1,1$ | Псевдоволластонит и двухкальциевый силикат. Нередко кристаллизуется ранкинит | $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ |

Содержание химических элементов в отвальной породе [76]

| Элементы | Среднее содержание, г/т | ДИ, г/т ($P = 0,95$) | Элементы | Среднее содержание, г/т | ДИ, г/т ($P = 0,95$) |
|------------------|-------------------------|---------------------------|----------|-------------------------|---------------------------|
| Редкоземельные | | | Mn | 700 | 980-430 |
| Sc | 8,8 | 11-6 | Co | 17,9 | 24-12 |
| Y | 12,7 | 14,6-10,7 | Ni | 50 | 61-40 |
| Yb | 2 | 2,2-1,8 | Cu | 40 | 65-14 |
| Щелочноземельные | | | Zn | 83 | 132-34 |
| Be | 2,0 | 2,9-1,2 | Ga | 29 | 50-8 |
| Ba | 570 | 910-240 | Ge | 4,6 | 7,5-1,7 |
| Щелочные | | | As | 16 | 46,5-0 |
| Li | 97 | 154-40 | Se | 3 | 6-0 |
| Rb | 125 | 226-25 | Zr | 97 | 136-57 |
| Cs | 10 | 16-4 | Nb | 19 | 22-16 |
| Остальные | | | Mo | 1,9 | 3,3-0,4 |
| B | 54,0 | 62-46 | Ag | 0,13 | 0,22-0,04 |
| F | 270 | 620-80 | Sn | 5,2 | 6,6-3,7 |
| Cl | 915 | 1200-620 | Sb | 1,5 | 2,9-0 |
| Ti | 4090 | 5530-2640 | Hg | 0,52 | 1,52-0 |
| V | 116 | 140-90 | Pb | 37 | 80-8 |
| Cr | 100 | 116-80 | Bi | 1,7 | 2,7-0,6 |

Таблица А.3

Удельные активности естественных радионуклидов в отходах промышленности зарубежных стран [183]

| Страна | Строительные материалы | Количество образцов | Удельная активность, Бк/кг | | | |
|----------------------|--------------------------------|---------------------|----------------------------|-------------------|-----------------|-------------------|
| | | | ²²⁶ Ra | ²²⁸ Th | ⁴⁰ K | C _{эфф.} |
| США, Иллинойс | Зола | – | 3145 | 7 | 1850 | 3310 |
| США, Монтана | Зола | – | 81 | 18 | 444 | 143 |
| США, Северная Дакота | Зола | – | 92 | 15 | 1590 | 247 |
| США, Пенсильвания | Зола | – | 96 | 18 | 407 | 155 |
| США, Миннеаполис | Зола | – | 115 | 15 | 407 | 170 |
| США | Отходы урановой промышленности | – | 4625 | – | – | 4720 |
| | Шлак | – | 166 | 18 | 962 | 272 |
| | Фосфогипс | 16 | 500-1221 | 10 | – | 500-1240 |
| Великобритания | Фосфогипс | 60 | 629 | 18 | 41 | 656 |
| Польша | Зола | 19 | 96-133 | 21-109 | 451-629 | 177-314 |
| | Шлак | – | 67-159 | 18-44 | 481-629 | 132-270 |
| Венгрия | Шлакобетон | 2 | 111 | 30 | 185 | 166 |
| | Цемент с золой | 7 | 56 | 41 | 274 | 133 |
| Германия | Пемзобетон | 31 | 74 | 80 | 710 | 244 |
| | Шлакобетон | 9 | 121 | 101 | 529 | 299 |
| | Доменный шлак | 12 | 118 | 130 | 518 | 332 |
| Германия | Зола | 28 | 211 | 129 | 721 | 441 |
| | Металлургический цемент | 3 | 59 | 85 | 148 | 183 |
| | Глиноземный цемент | 2 | 148 | 159 | 37 | 359 |
| | Фосфогипс апатитовый | 2 | 56 | <18 | <37 | <83 |
| | Фосфогипс фосфоритовый | 33 | 592 | <16 | <96 | <621 |
| | Кирпич из красного шлама | 23 | 281 | 233 | 337 | 615 |
| Финляндия | Шлак | 3 | 102 | 69 | 196 | 209 |
| Швеция | Фосфогипс | – | 15 | 82 | 48 | 126 |
| Норвегия | Шлак | 6 | 96 | 60 | 818 | 245 |

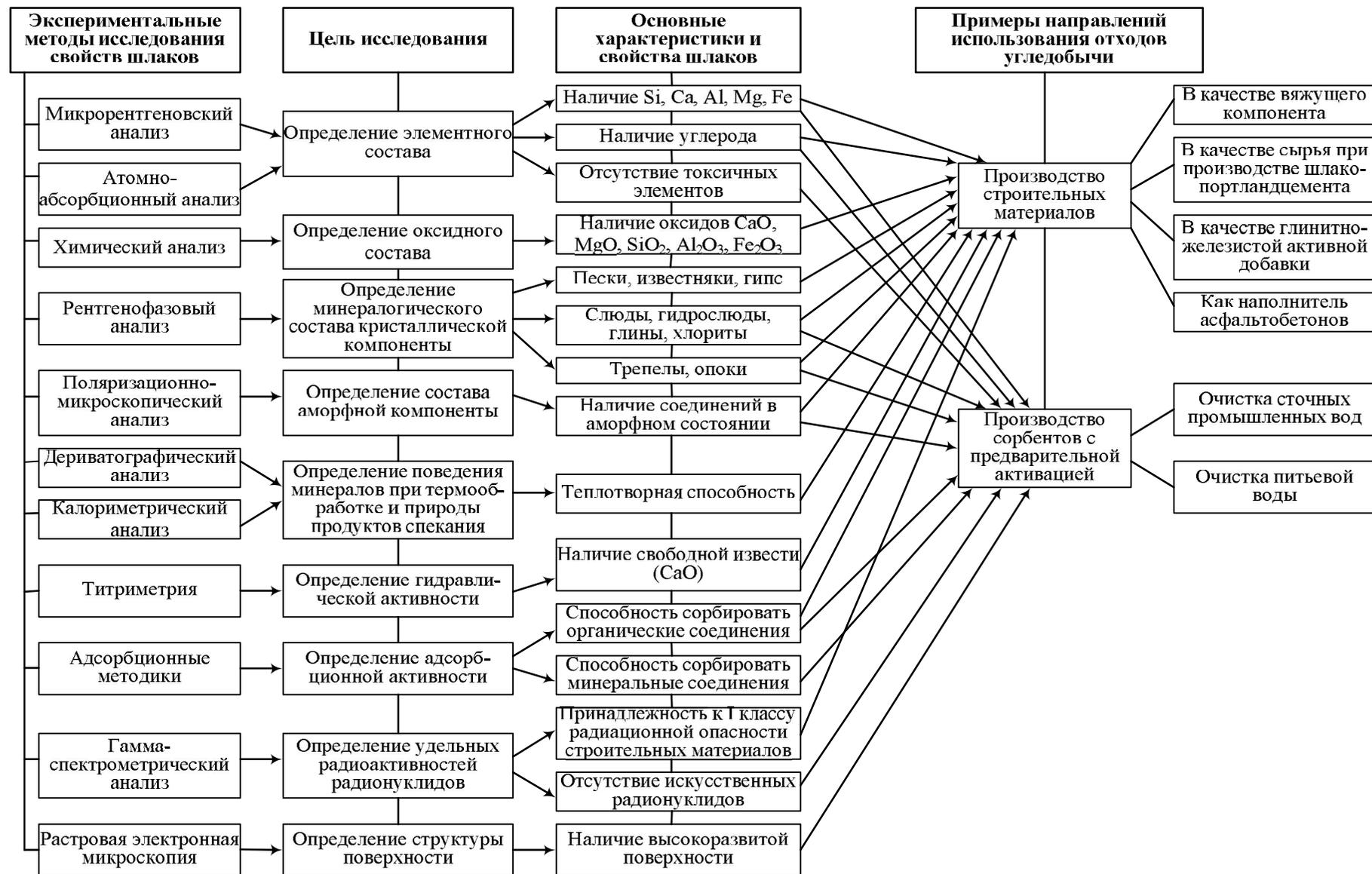


Рис. А.1. Схема методики определения полезных свойств промышленных отходов с целью их утилизации в качестве технических материалов

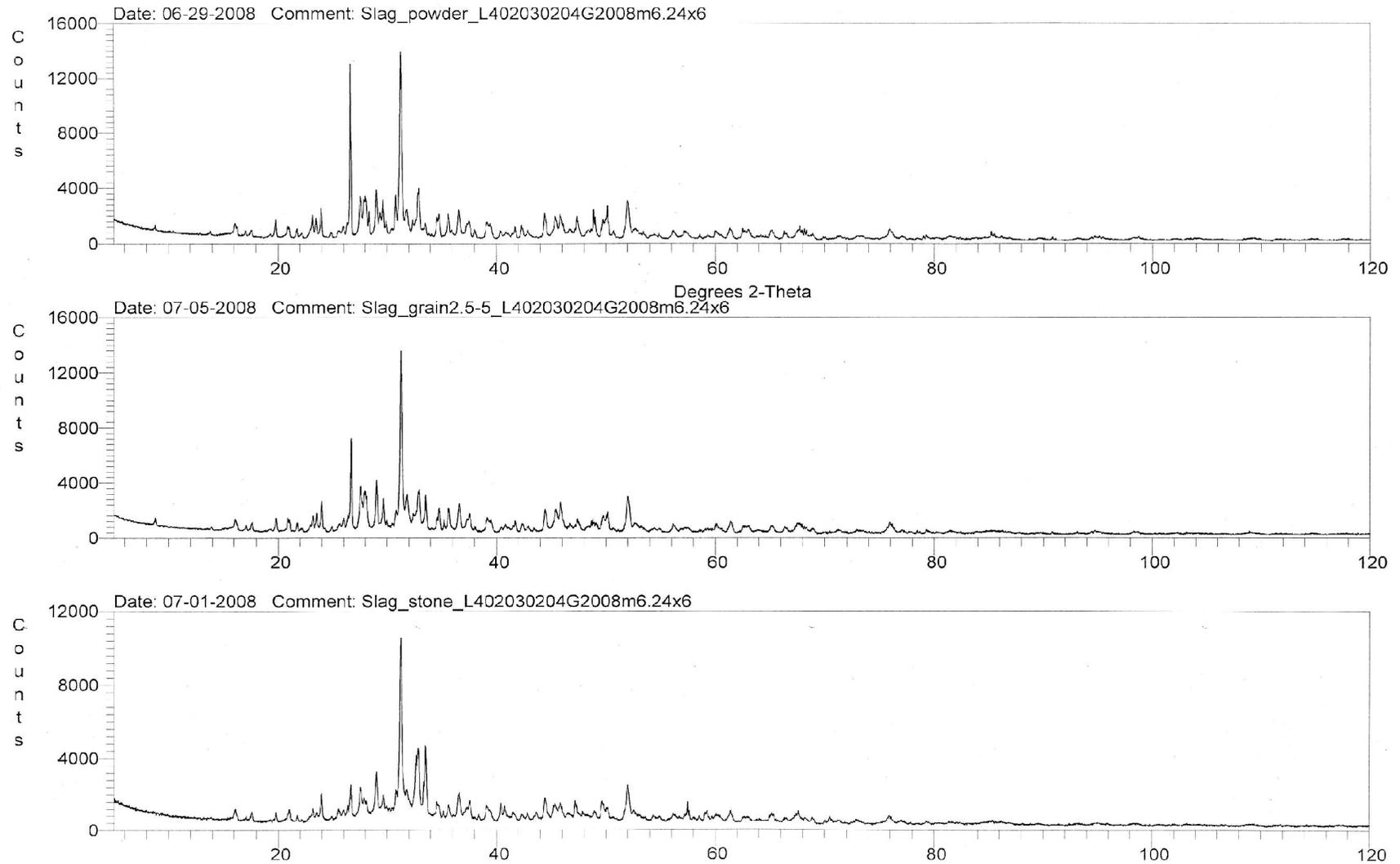


Рис. А.2. Дифрактограммы фракций отвального доменного шлака ОАО «Запорожсталь», сверху вниз с размерами частиц: < 0,63 мм; 2,5-5 мм; > 20 мм

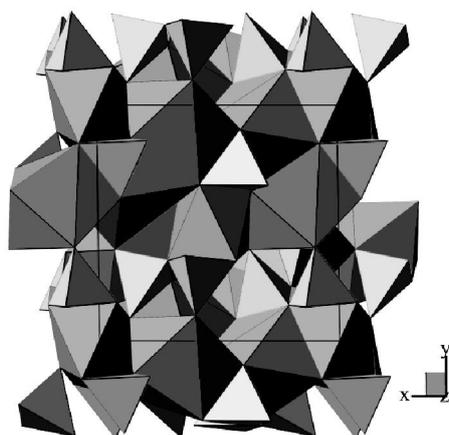


Рис. А.3. Структура ранкинита $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ (моноклинный, пр. гр. $P2_1/a$, $a = 10,557 \text{ \AA}$, $b = 8,885 \text{ \AA}$, $c = 7,858 \text{ \AA}$, $\beta = 119,586^\circ$ [213])

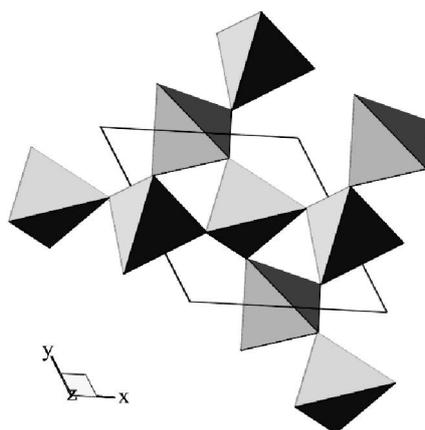


Рис. А.4. Структура кварца SiO_2 (тригональный, пр. гр. $P3_221$, $a = 4,8915 \text{ \AA}$, $c = 5,3885 \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$ [214])

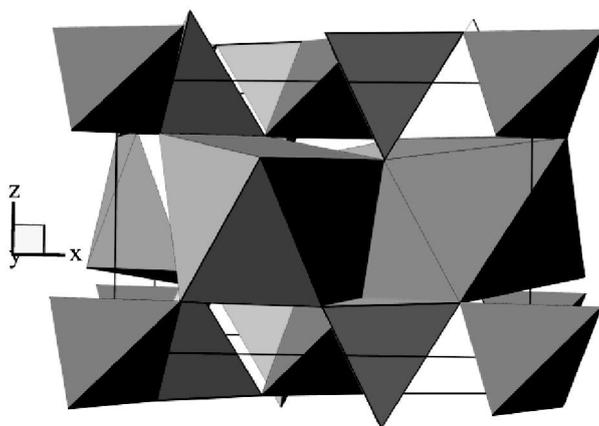


Рис. А.5. Структура геленита $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7$ (тетрагональный, пр. гр. $P-42_1m$, $a = 7,677 \text{ \AA}$, $c = 5,059 \text{ \AA}$ [215]): атомы Si и Al занимают тетраэдры, атомы Ca находятся в восьмивершинниках

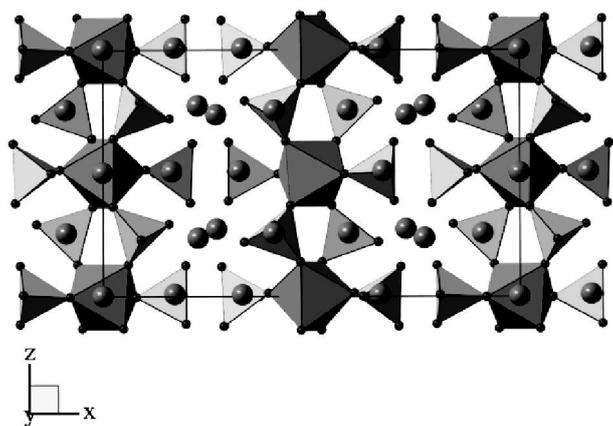


Рис. А.6. Структура бредигита $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$ (ромбический, пр. гр. $Pnn2$, $a = 18,34 \text{ \AA}$, $b = 6,739 \text{ \AA}$, $c = 10,909 \text{ \AA}$ [216]): кальциевые полиэдры не показаны, атомы кальция изображены шарами

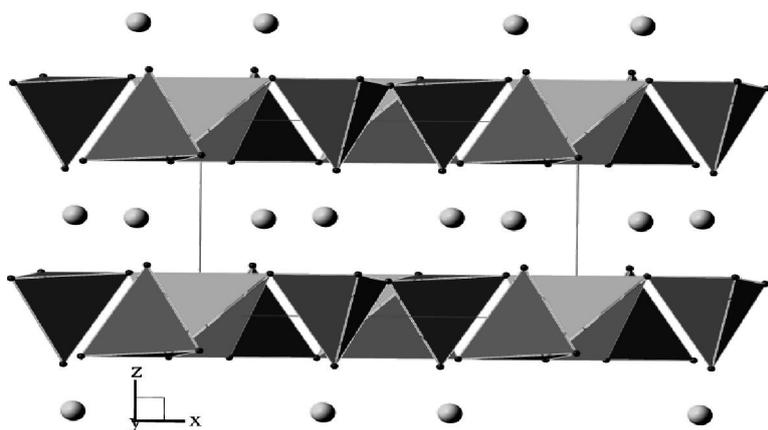


Рис. А.7. Структура окерманита $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (тетрагональный, пр. гр. $P-421m$, $a = 7,833 \text{ \AA}$, $b = 5,002 \text{ \AA}$ [217]): атомы Mg занимают светлые тетраэдры, более темные – атомы Si; атомы Ca находятся в восьмигранниках (не показаны)

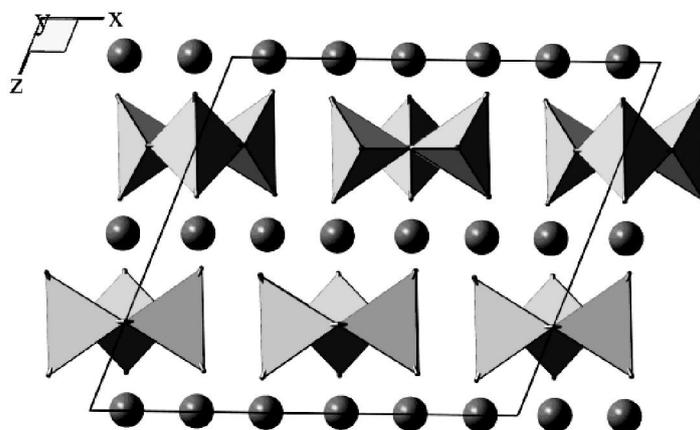


Рис. А.8. Структура псевдоволластонита CaSiO_3 (моноклинный, пр. гр. $C2/c$, $a = 11,832 \text{ \AA}$, $b = 6,862 \text{ \AA}$, $c = 10,530 \text{ \AA}$, $\beta = 111,25^\circ$ [218]): кальциевые полиэдры не показаны

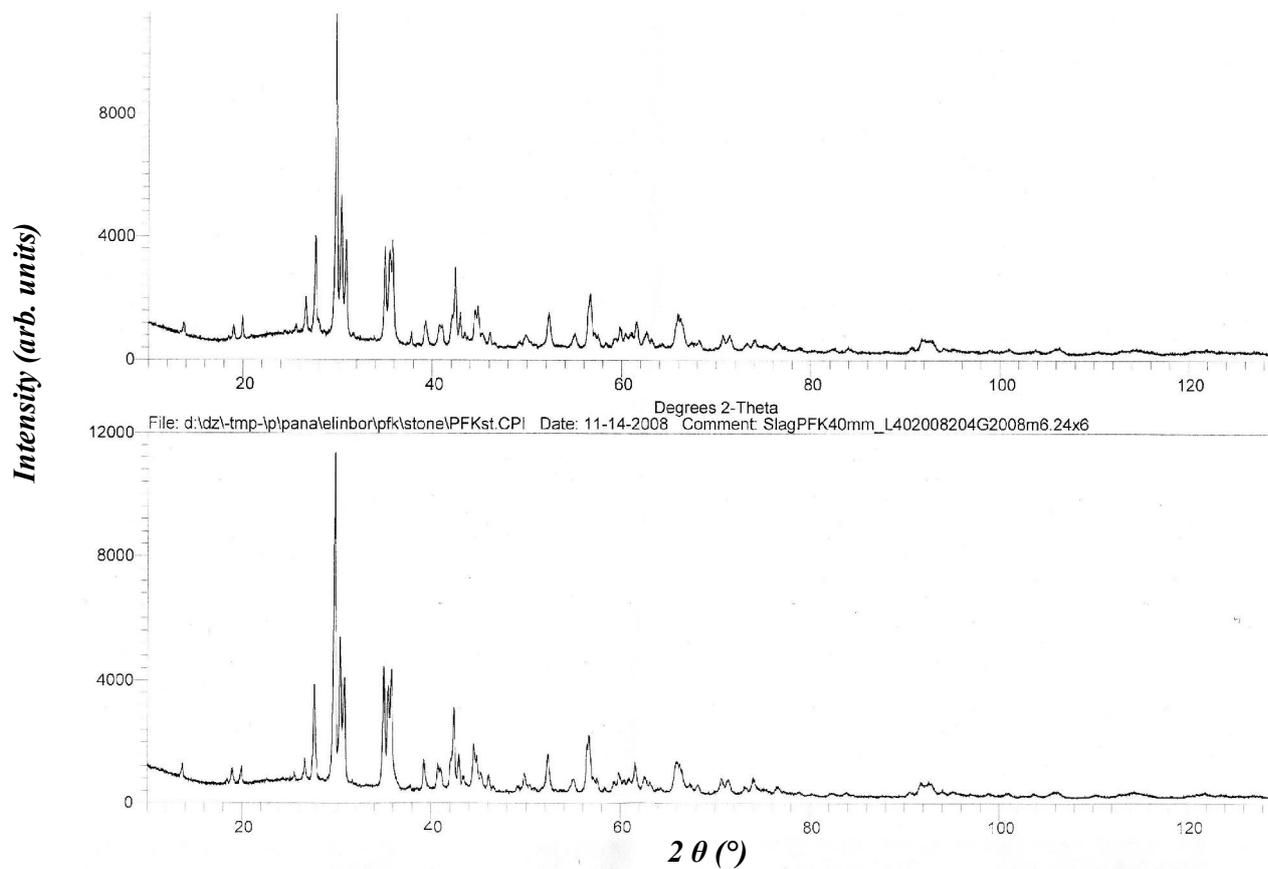


Рис. А.9. Первичные рентгенограммы шлака Побужского ферроникелевого комбината: сверху вниз – измельченного и неизмельченного образцов

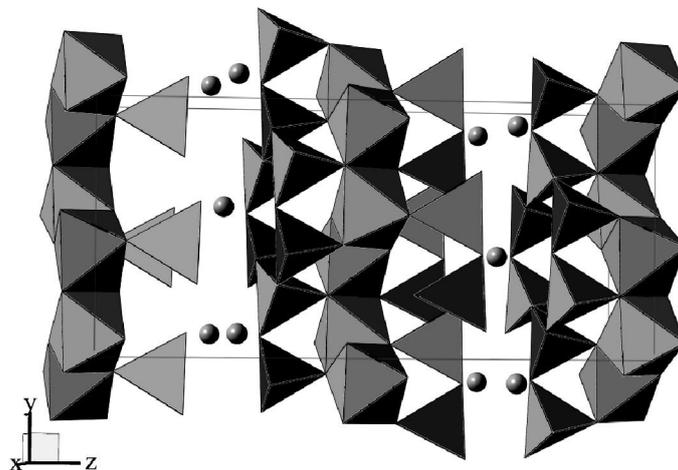


Рис. А.10. Структура маргарита [226] (моноклинный, пр. гр. Cc ; $a = 5,108 \text{ \AA}$; $b = 8,844 \text{ \AA}$; $c = 19,1560 \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 95,48^\circ$; $\gamma = 90^\circ$)

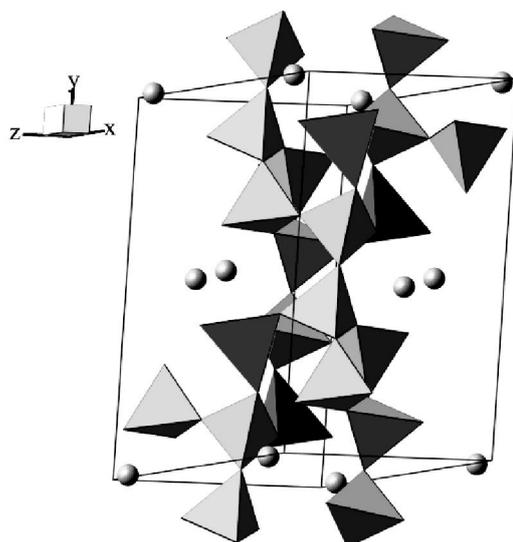


Рис. А.11. Структура альбита $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ [227] (триклинный, пр. гр. $C-1$; $a = 8,137 \text{ \AA}$; $b = 12,787 \text{ \AA}$; $c = 7,157 \text{ \AA}$; $\alpha = 94,245^\circ$; $\beta = 116,605^\circ$; $\gamma = 87,809^\circ$): координационные полиэдры натрия не показаны

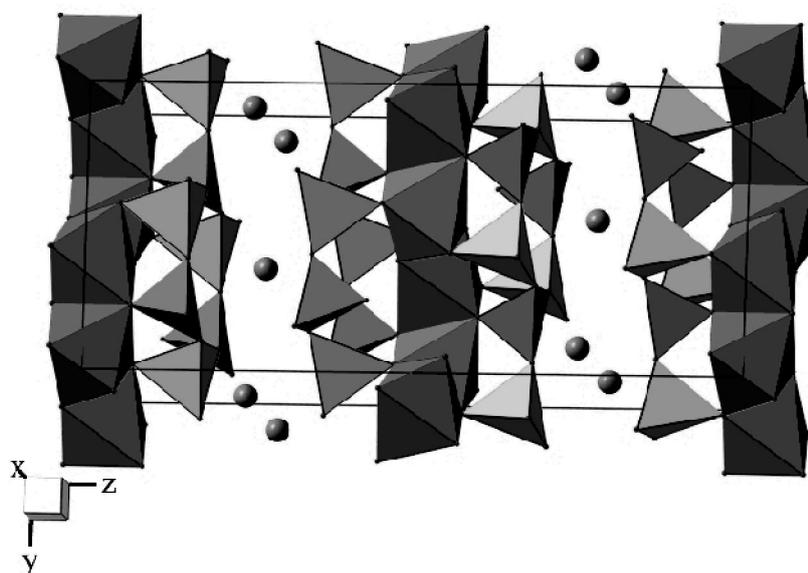
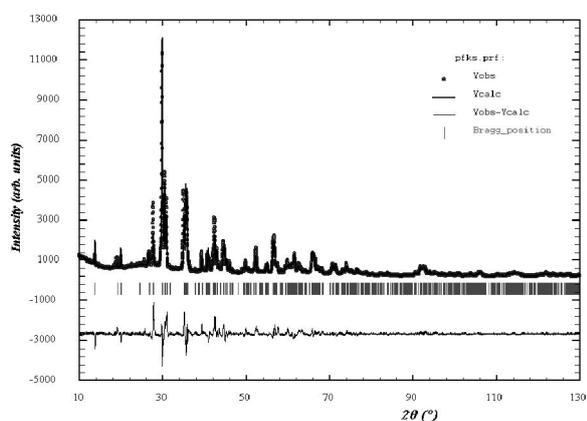
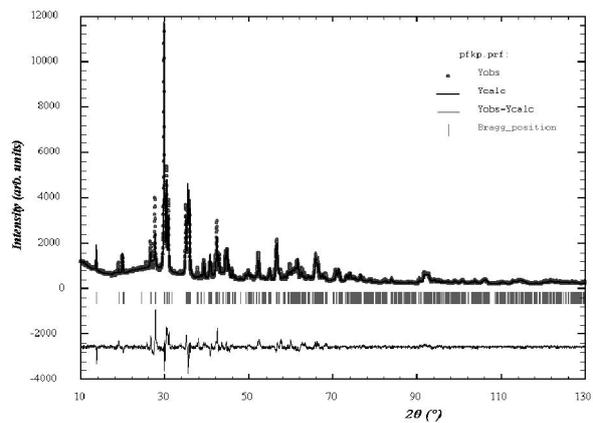


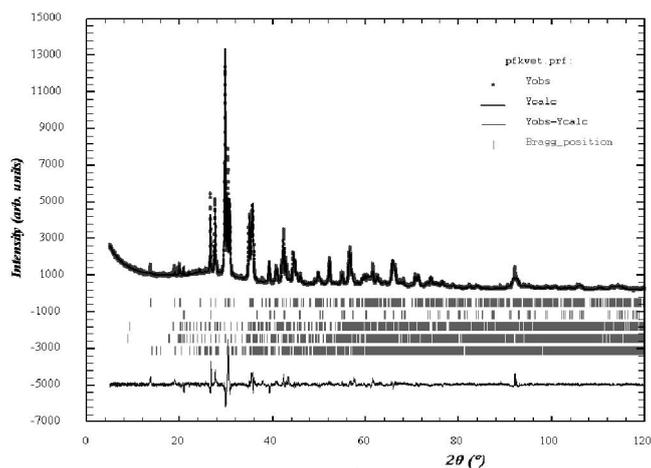
Рис. А.12. Структура иллита $\text{KAl}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3$ (моноклинный, пр. гр. $C2/c$, $a = 5,223 \text{ \AA}$, $b = 9,018 \text{ \AA}$, $c = 20,143 \text{ \AA}$, $\beta = 95,66^\circ$ [228]): тёмным цветом показаны координационные полиэдры алюминия (тетраэдры и искаженные октаэдры), светлым – кремниевые тетраэдры; координационные многогранники калия не показаны



а



б



в

Рис. А.13. Рентгенограммы, утоненные по методу Ритвельда, образцов шлака ПФНК: а – неизмельченного (> 40 мм); б – измельченного ($< 2,5$ мм); в – измельченного ($< 2,5$ мм) и вымоченного в воде

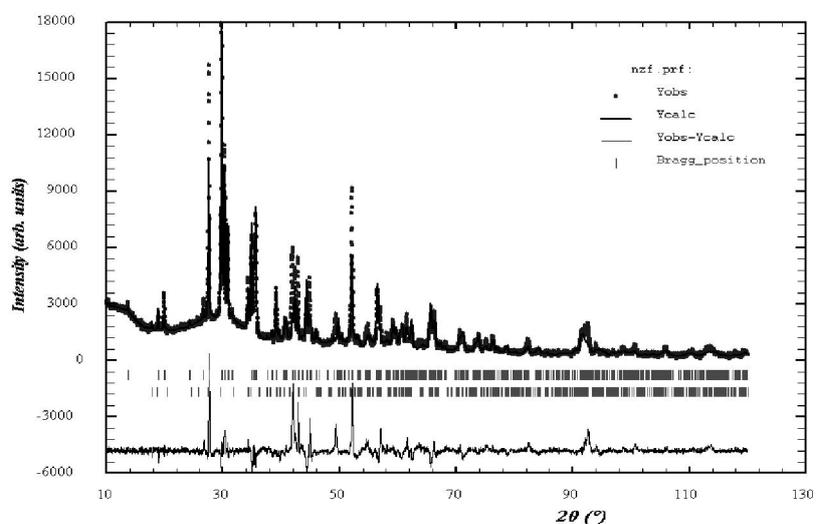


Рис. А.14. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы образца шлака НЗФ производства сплава FeSi

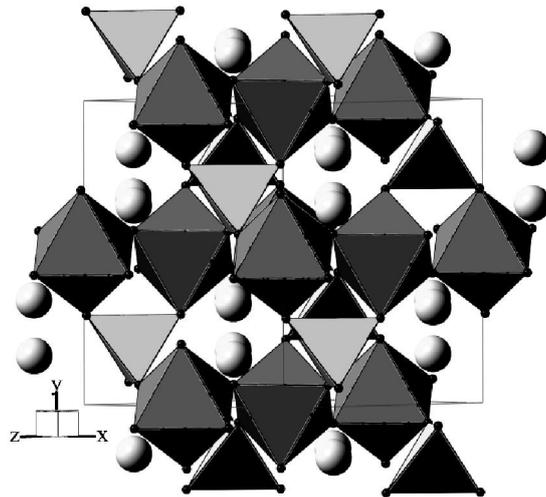
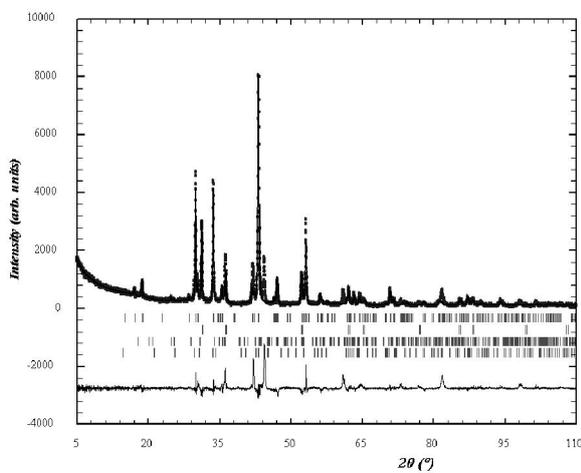
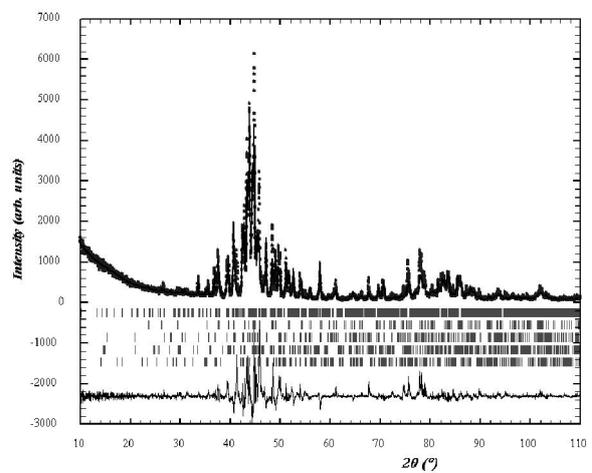


Рис. А.15. Структура титанита по данным [230] (моноклинный, пр. гр. $C2/c$; $a = 6,533 \text{ \AA}$; $b = 8,672 \text{ \AA}$; $c = 7,051 \text{ \AA}$; $\beta = 114,03^\circ$)

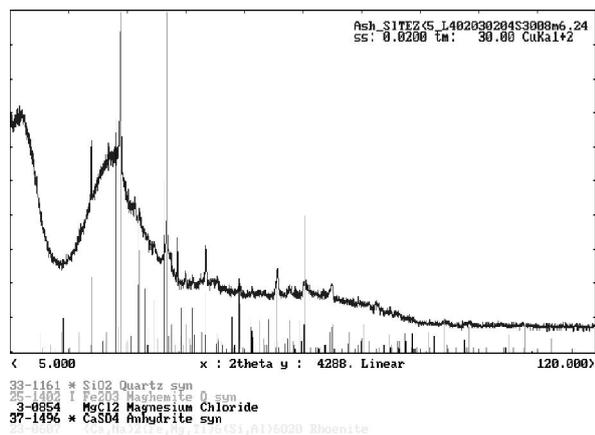


а

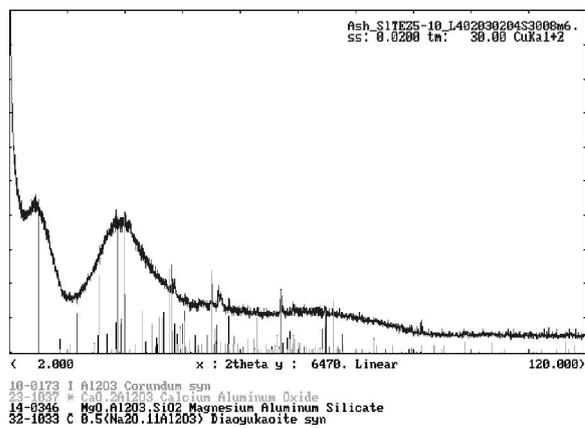


б

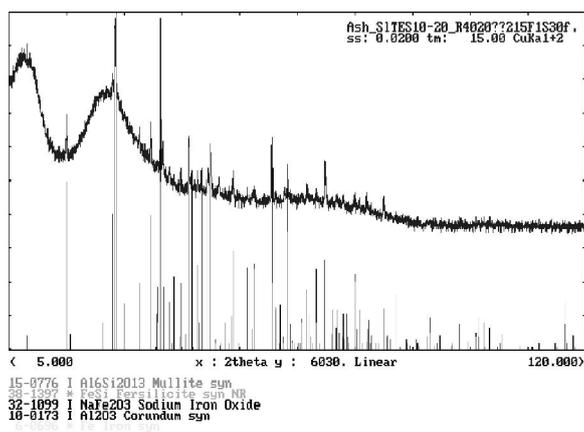
Рис. А.16. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограмм образцов шлака производства сплавов: а – FeMn; б – SiMn



а



б



в

Рис. А.17. Рентгенограмма золошлака Славянской ТЭС фракций: а – < 5 мм, б – 5-10 мм, в – 10-20 мм

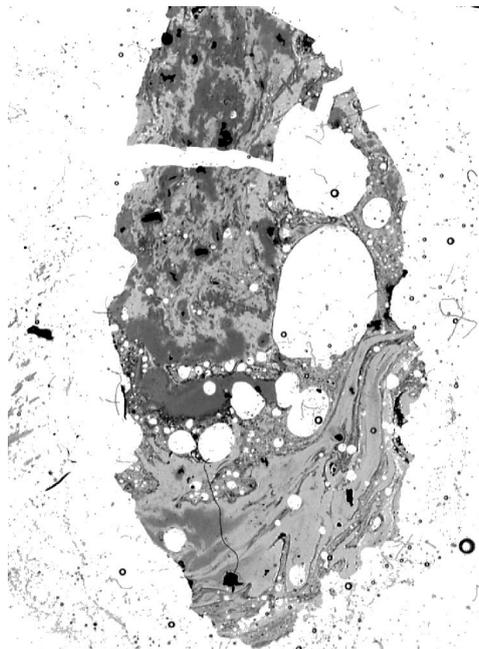


Рис. А.18. Шлиф фракции 5-10 мм золошлака Славянской ТЭС



Рис. А.19. Шлиф фракции 10-20 мм золошлака Славянской ТЭС



Рис. А.20. Шлиф шлака Эсхаровской ГРЭС-2

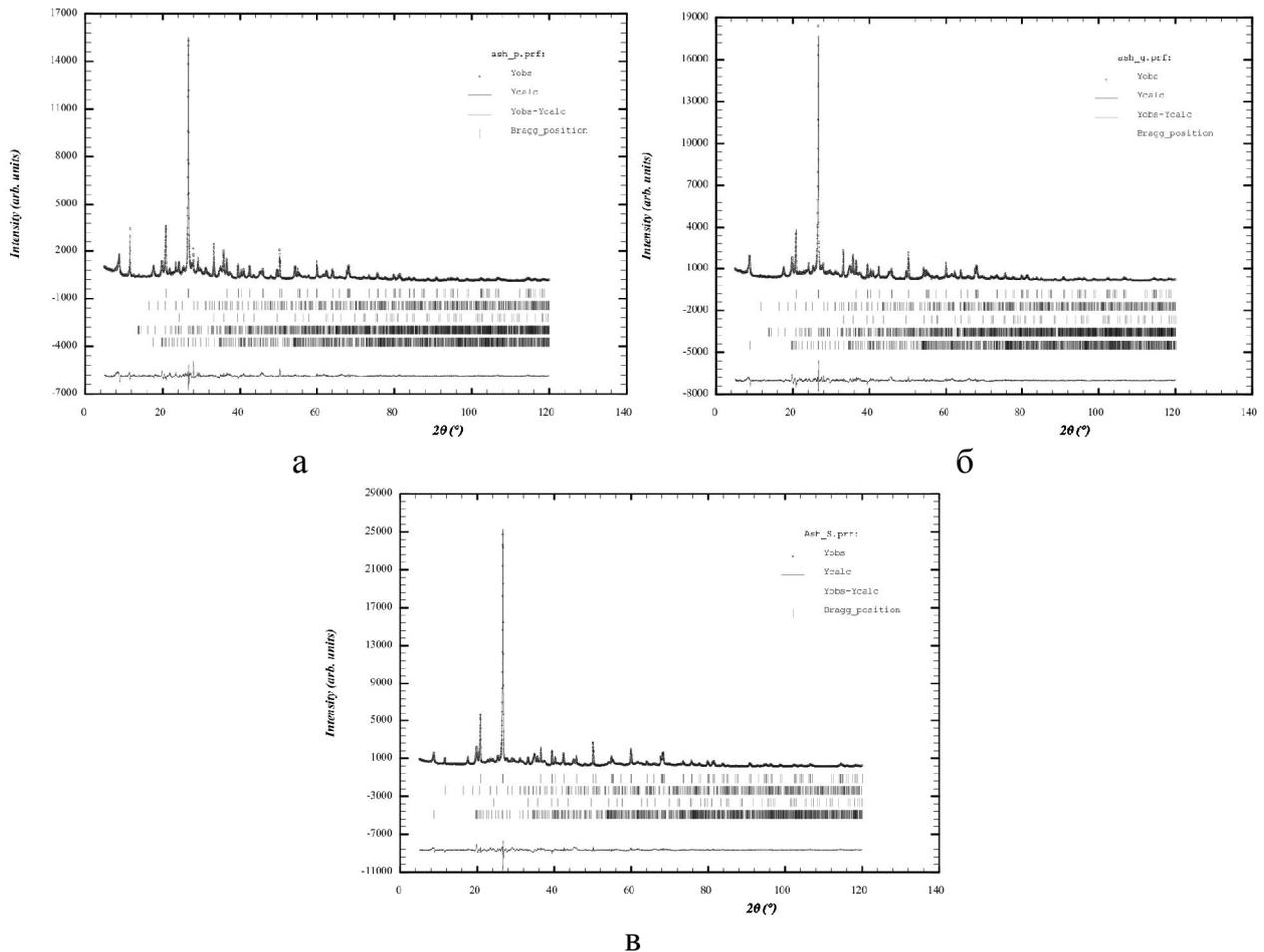


Рис. А.21. Дифрактограммы горелой породы шахты "Ольховатская" разных фракций: а – < 0,63 мм, б – 2,5-5 мм, в – > 20 мм

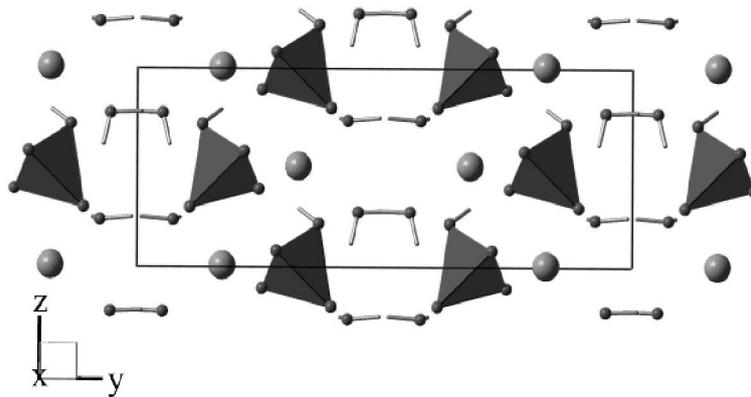


Рис. А.22. Структура брусита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (моноклинный, пр. гр. Ia , $a = 5,812 \text{ \AA}$, $b = 15,180 \text{ \AA}$, $c = 6,239 \text{ \AA}$, $\beta = 116,43^\circ$ [243]): показаны координационные тетраэдры фосфора, атомы кальция изображены шарами

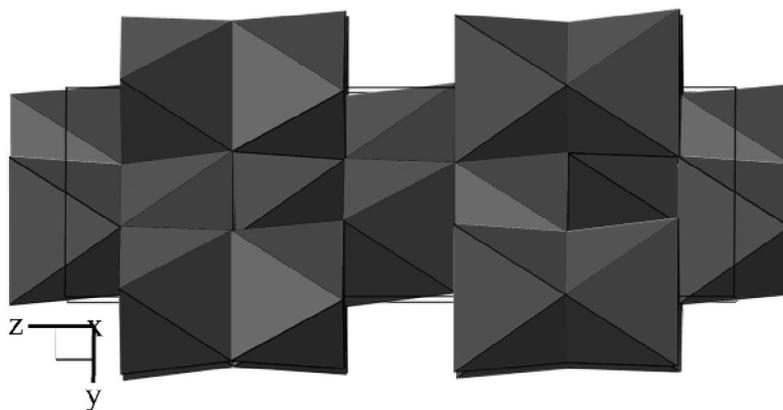


Рис. А.23. Структура гематита Fe_2O_3 (тригональный, пр. гр. $R\text{-}3c$, $a = 5,034 \text{ \AA}$, $c = 13,748 \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$ [244])

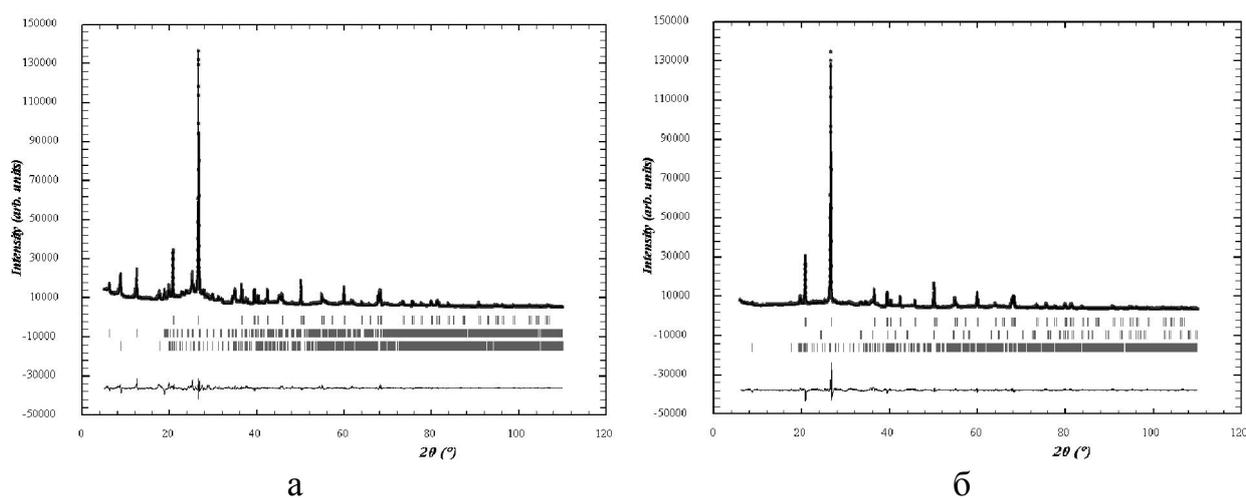


Рис. А.24. Результаты уточнения дифрактограмм образцов отвалной породы шахты «Хмельницкая» по методу Ритвельда: а – терриконная порода, б – прокаленная порода

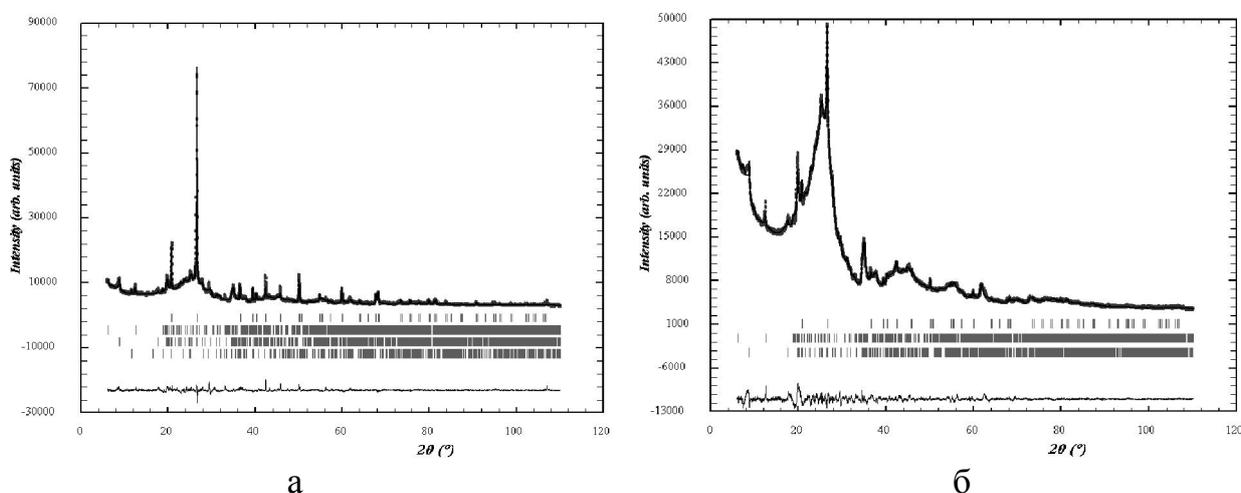


Рис. А.25. Результаты уточнения дифрактограмм образцов отвалной породы шахты им. Свердлова по методу Ритвельда, фракций: а – $< 5 \text{ мм}$, б – $> 20 \text{ мм}$

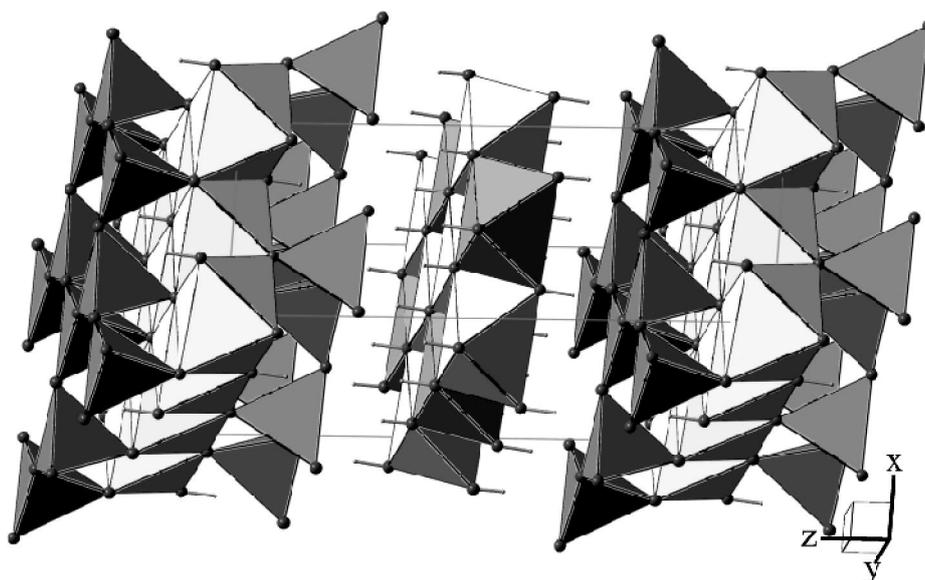


Рис. А.26. Структура клинохлора $(\text{Mg,Fe})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ (триклинный, пр. гр. $C-1$, $a = 5,325 \text{ \AA}$, $b = 9,234 \text{ \AA}$, $c = 14,358 \text{ \AA}$, $\alpha = 90,33^\circ$, $\beta = 97,38^\circ$, $\gamma = 90,00^\circ$ [246]): показаны силикатные тетраэдры, магниевые и алюминиевые октаэдры; позиции кремния в тетраэдрах частично замещены алюминием; позиции магния и алюминия в октаэдрах частично замещены железом и могут замещаться другими переходными металлами

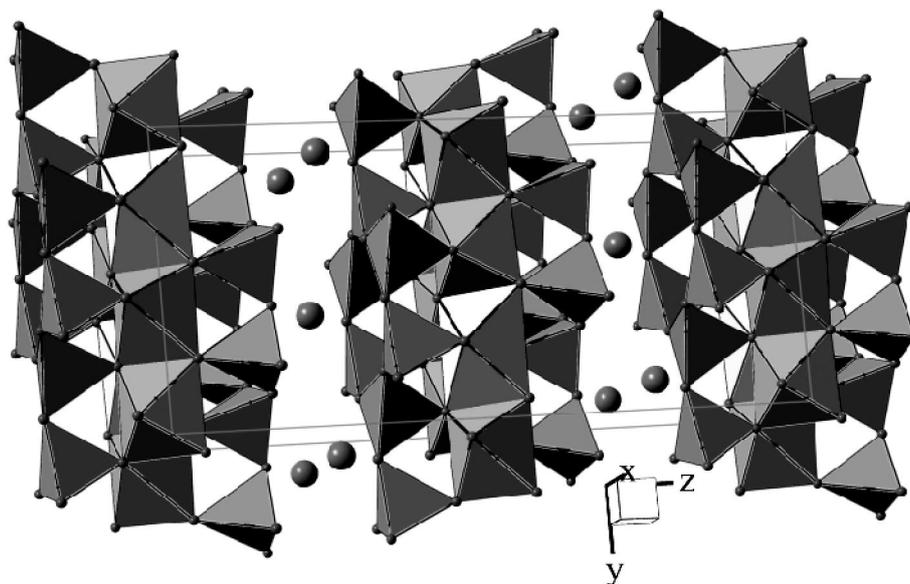


Рис. А.27. Структура мусковита $\text{K}_{0,94}\text{Na}_{0,06}\text{Al}_{1,83}\text{Fe}_{0,17}\text{Mg}_{0,03}(\text{Al}_{0,91}\text{Si}_{3,09}\text{O}_{10})(\text{OH})_{1,65}\text{O}_{0,12}\text{F}_{0,23}$ (моноклинный, пр. гр. $C2/c$, $a = 5,187 \text{ \AA}$, $b = 9,004 \text{ \AA}$, $c = 20,036 \text{ \AA}$, $\beta = 95,73^\circ$ [247]): координационные многогранники калия не показаны, позиции калия частично замещены натрием, кислород в силикатных тетраэдрах частично замещен фтором

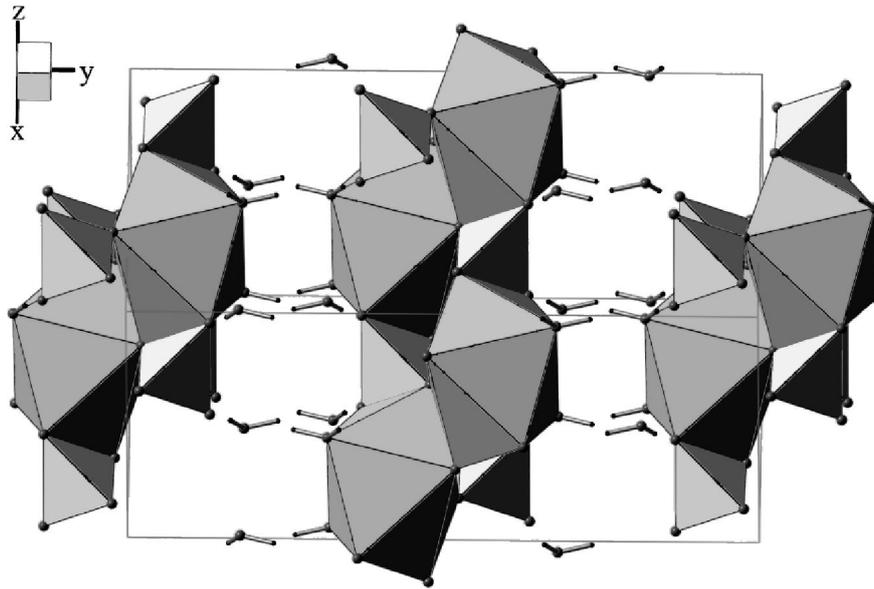


Рис. А.28. Структура гипса [248] (моноклинный, пр. гр. $C2/c$, $a = 6,284 \text{ \AA}$, $b = 15,200 \text{ \AA}$, $c = 6,523 \text{ \AA}$, $\beta = 127,41^\circ$)

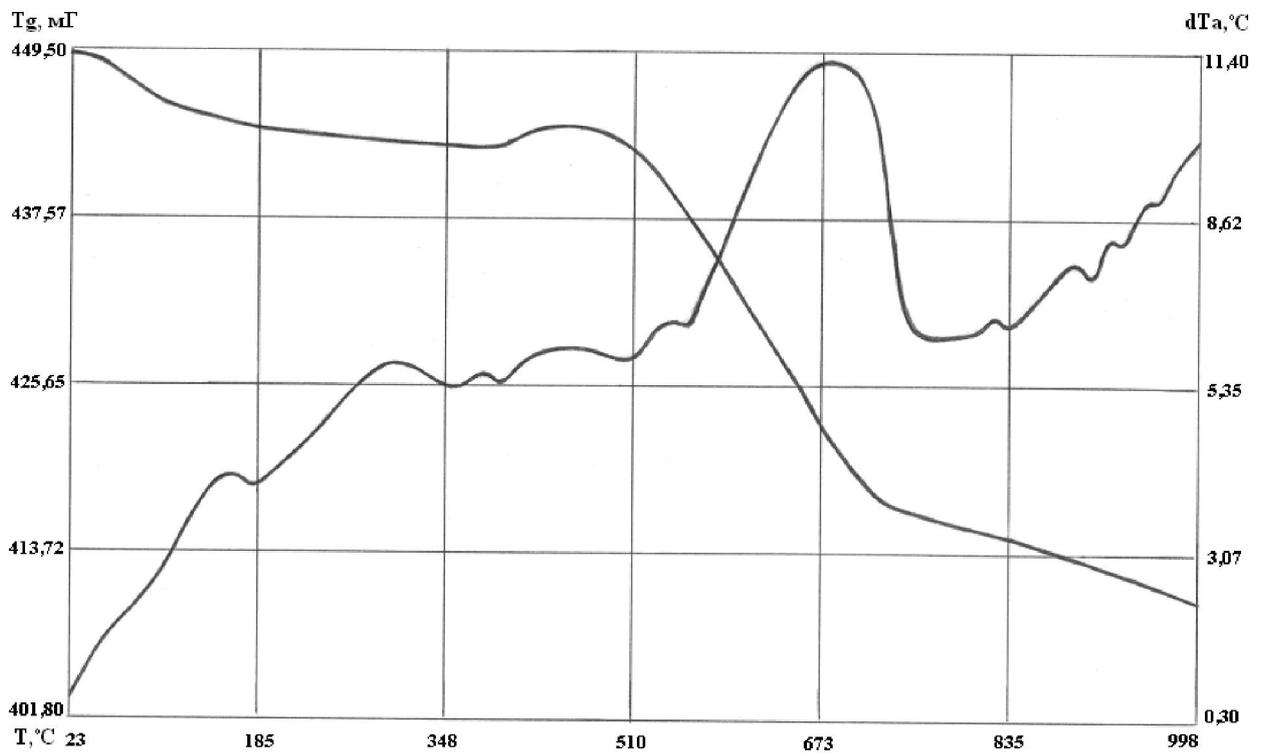


Рис. А.29. Дериватограмма отвальной терриконной породы шахты «Хмельницкая»: Tg – потеря массы; dTa – тепловые эффекты

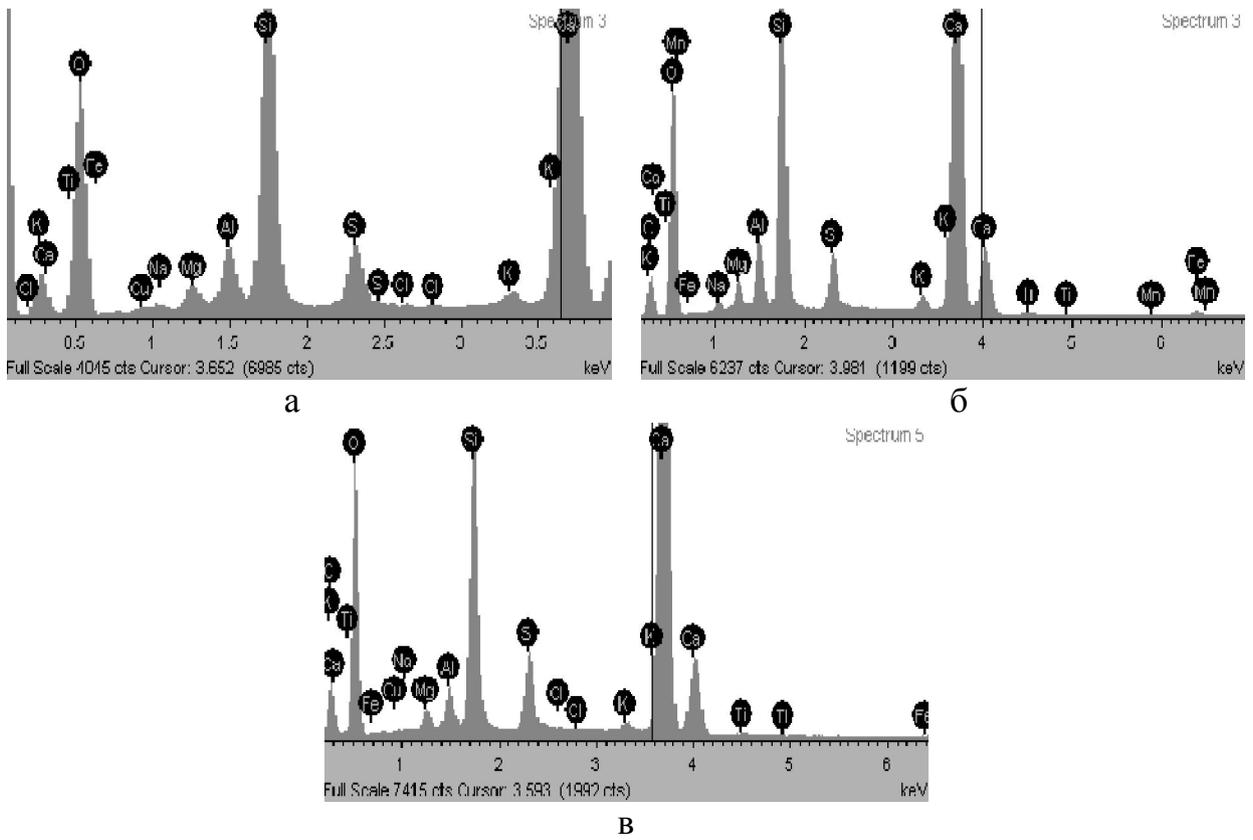


Рис. А.30. Рентгеновские спектры отвального доменного шлака ОАО «Запорожсталь» фракций: а – < 0,63 мм, б – 2,5-5 мм, в – > 20 мм

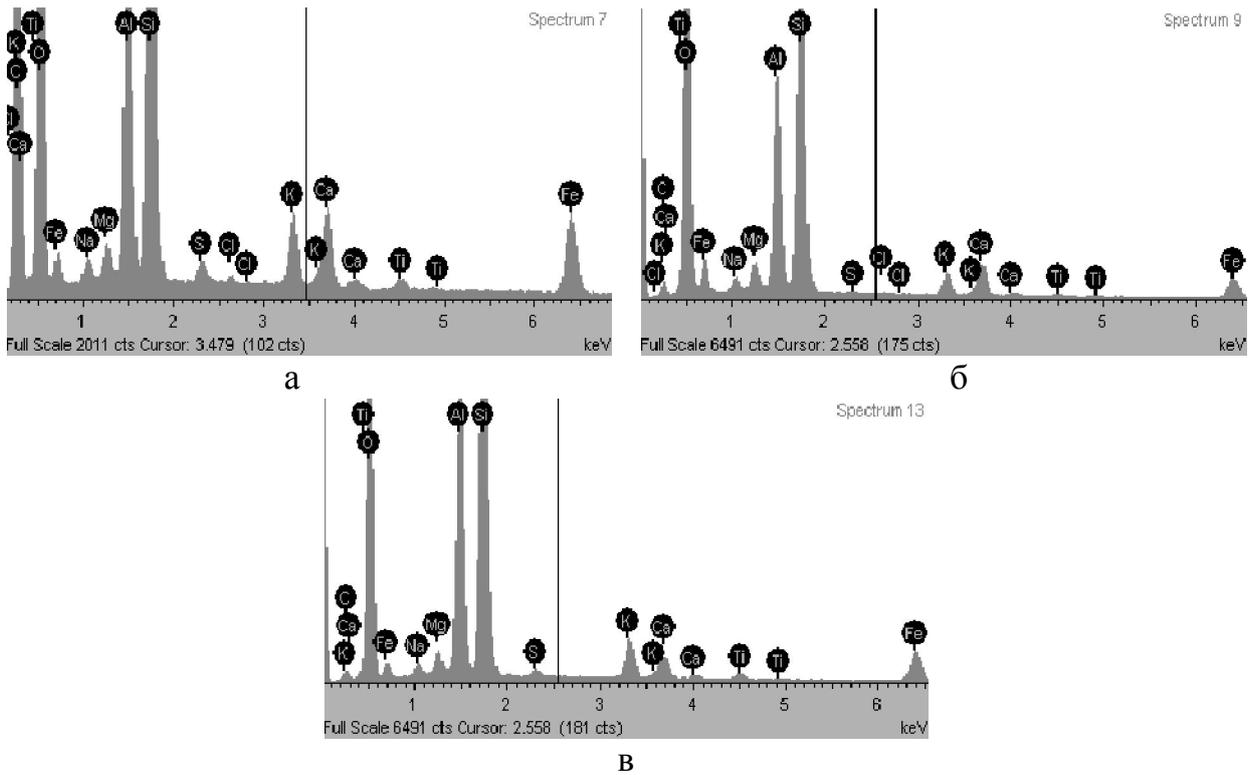


Рис. А.31. Рентгеновские спектры золошлака Славянской ТЭС фракций: а – < 5 мм, б – 5-10 мм, в – 10-20 мм

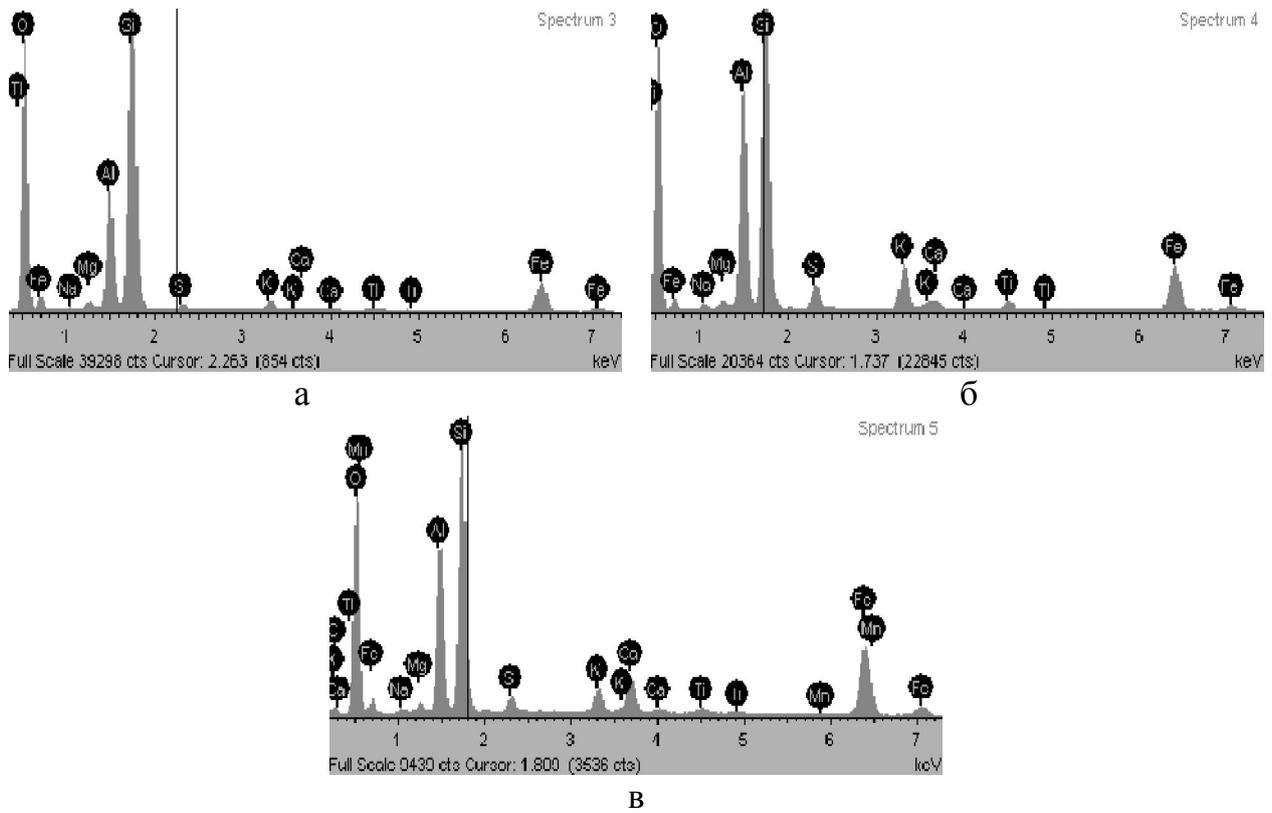


Рис. А.32. Рентгеновские спектры горелой породы шахты "Ольховатская" фракций: а <math> < 0,63 \text{ мм}</math>, б – 2,5-5 мм, в – > 20 мм

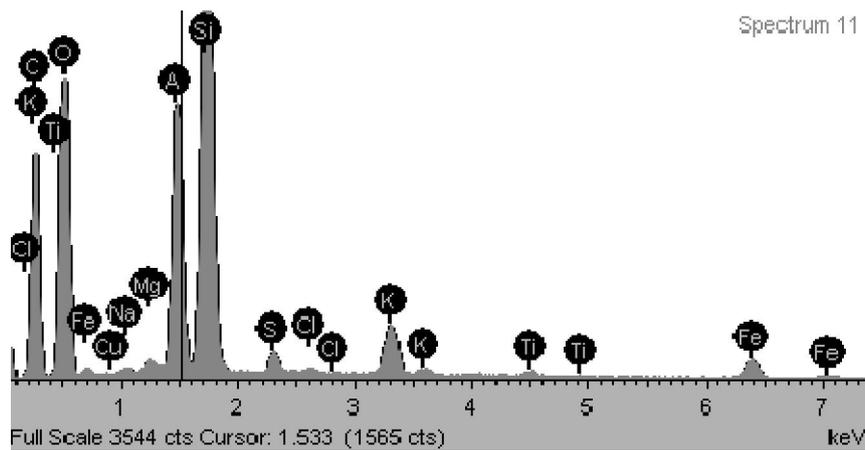


Рис. А.33. Рентгеновский спектр образца негорелой породы шахты «Хмельницкая»

Образец №1

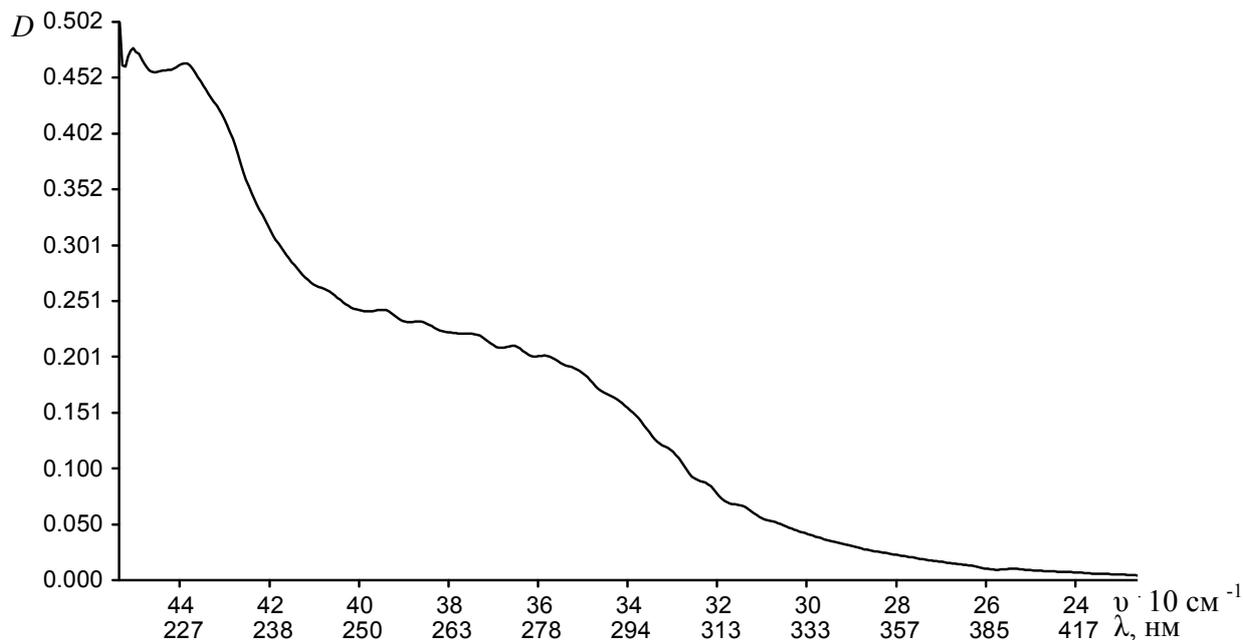


Рис. А.34. Спектр поглощения образца шлака № 1, предварительно активированного в холодной 1Н H₂SO₄ ($t^\circ = 20^\circ \text{C}$) на протяжении 1 суток

Образец №2

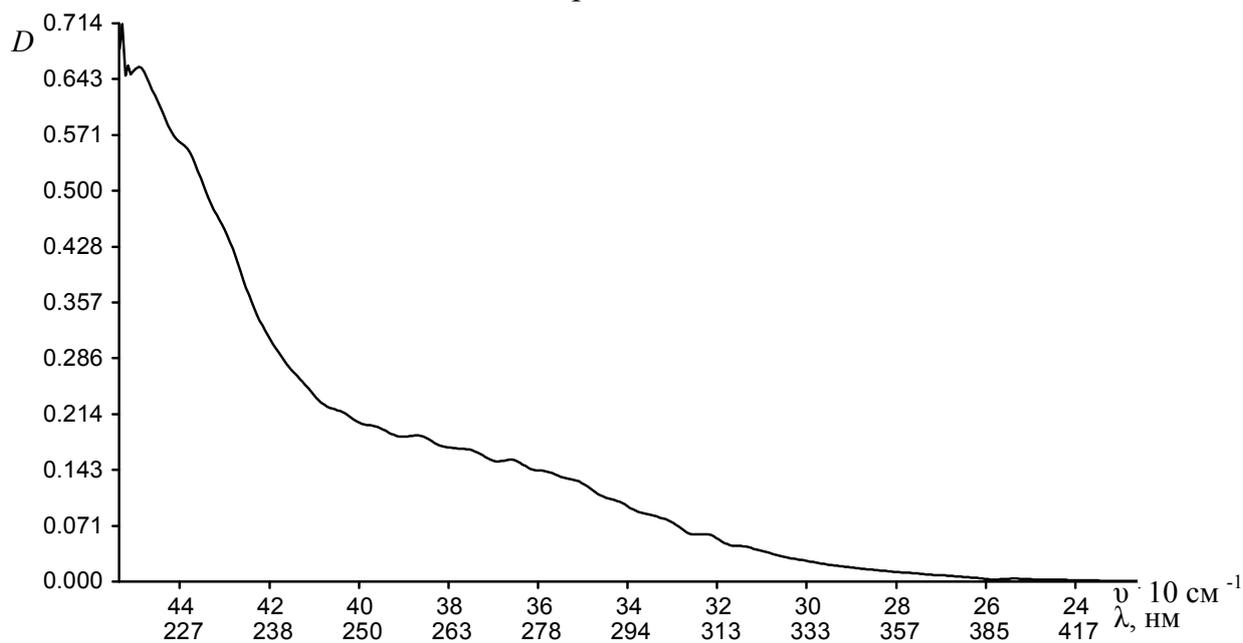


Рис. А.35. Спектр поглощения образца шлака № 2, предварительно активированного в холодной 1Н NaOH ($t^\circ = 20^\circ \text{C}$) на протяжении 1 суток

Образец №3

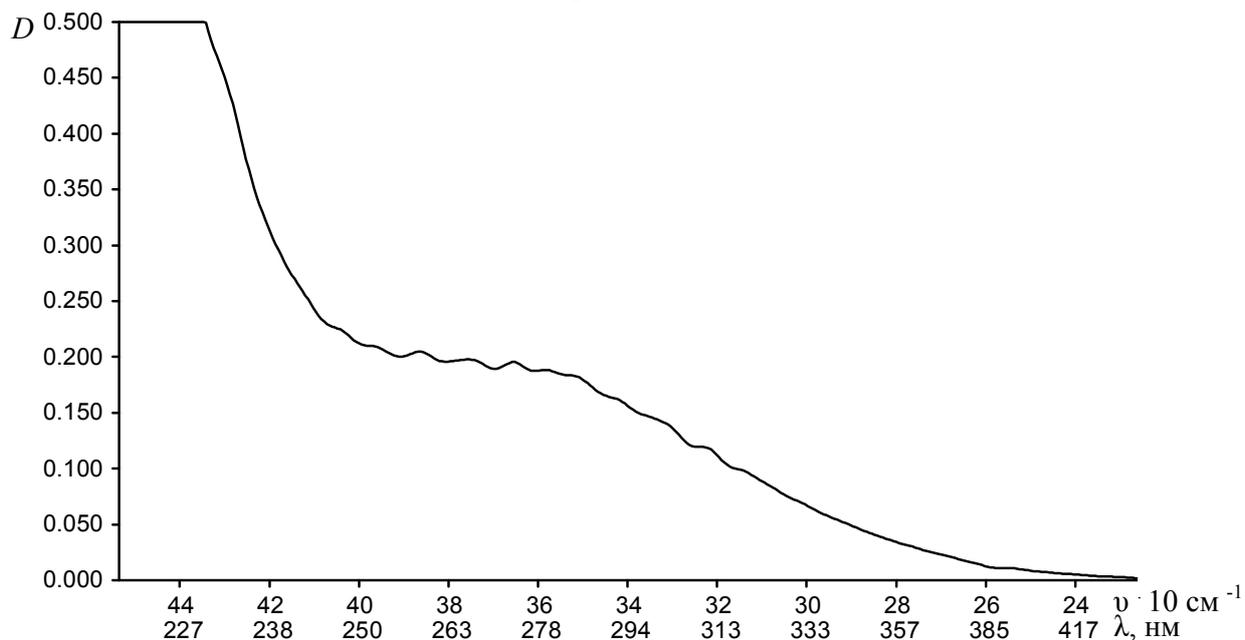


Рис. А.36. Спектр поглощения образца шлака № 3, предварительно активированного в H_2O ($t^\circ = 40^\circ \text{C}$) на протяжении 2 часов

Образец №4

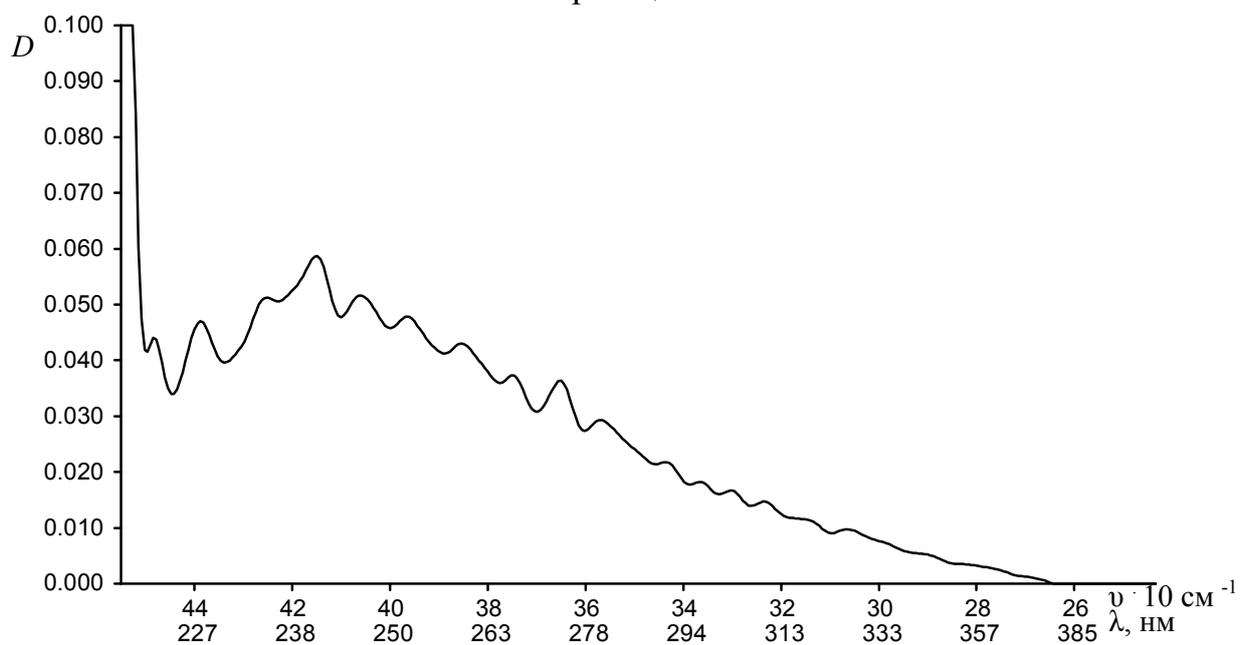


Рис. А.37. Спектр поглощения образца шлака № 4 после месячного выдерживания в дистиллированной воде

Образец №5

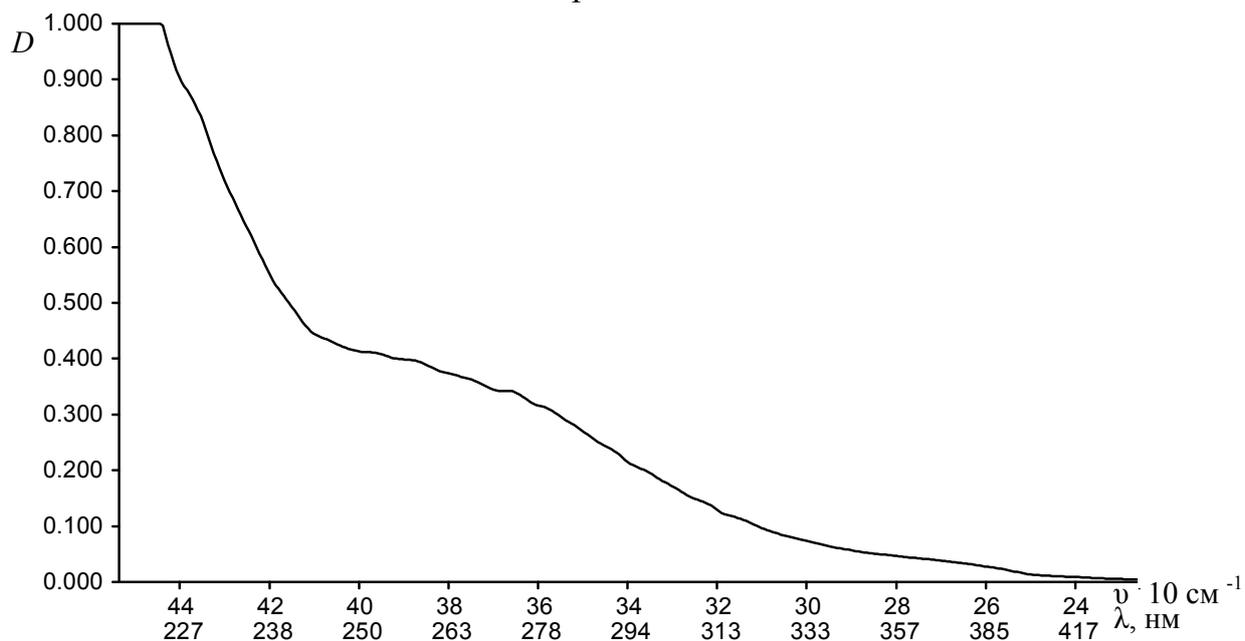


Рис. А.38. Спектр поглощения образца шлака № 5, обработанного УЗ (1 час) после активации в холодной 1Н H_2SO_4 ($t^\circ = 20^\circ \text{C}$) на протяжении 1 суток

Образец №6

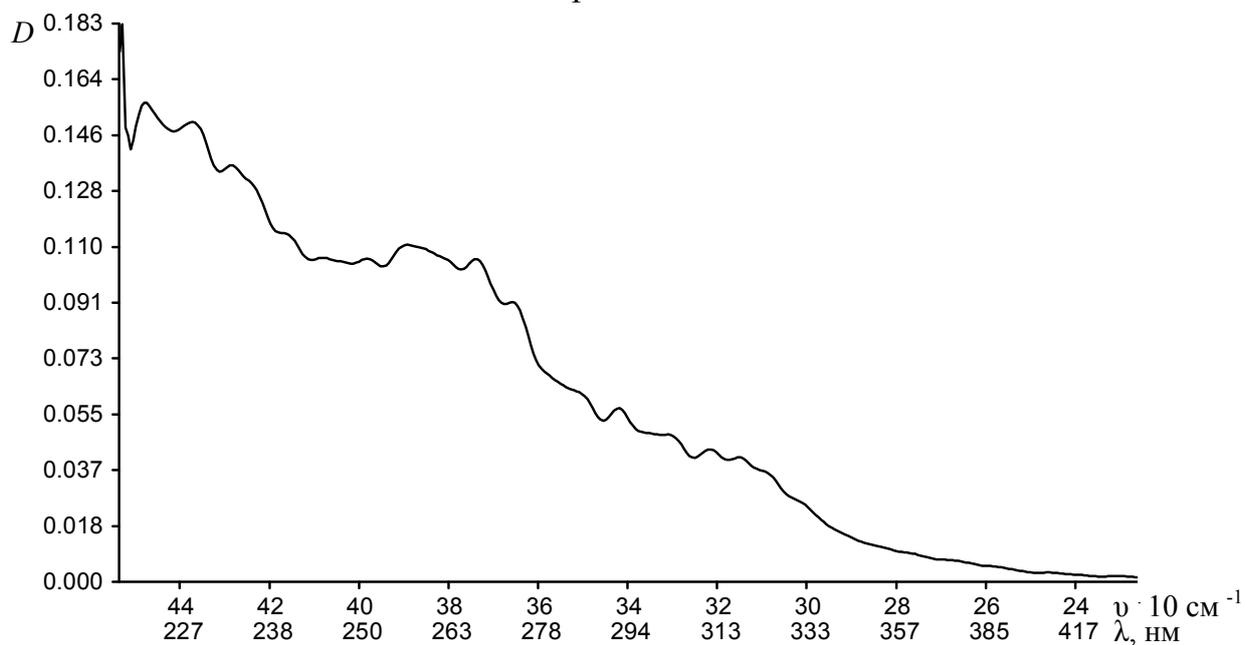


Рис. А.39. Спектр поглощения образца шлака № 6, предварительно активированного в горячей 1Н NaOH ($t^\circ = 70-80^\circ \text{C}$) на протяжении 2 часов

Образец №7

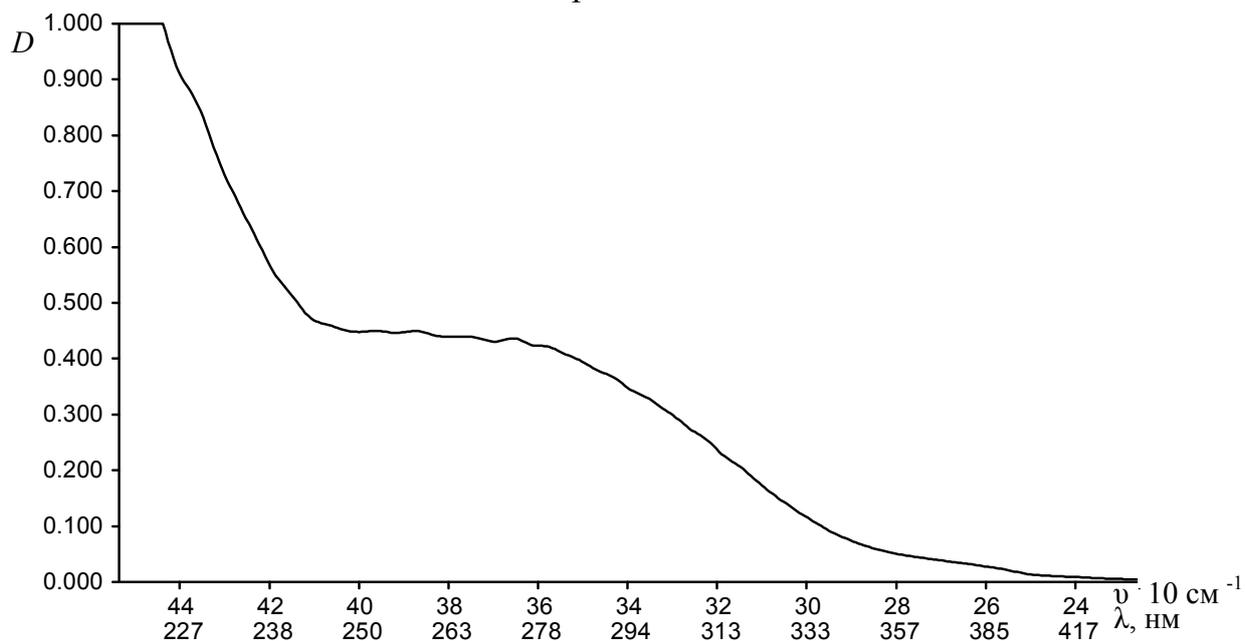


Рис. А.40. Спектр поглощения образца шлака № 7 после 3 суток в МС ($C = 0,01$ г/дм³), активированного предварительно в холодной 1Н H₂SO₄ ($t^\circ = 20$ °С) на протяжении 1 суток

Образец №8

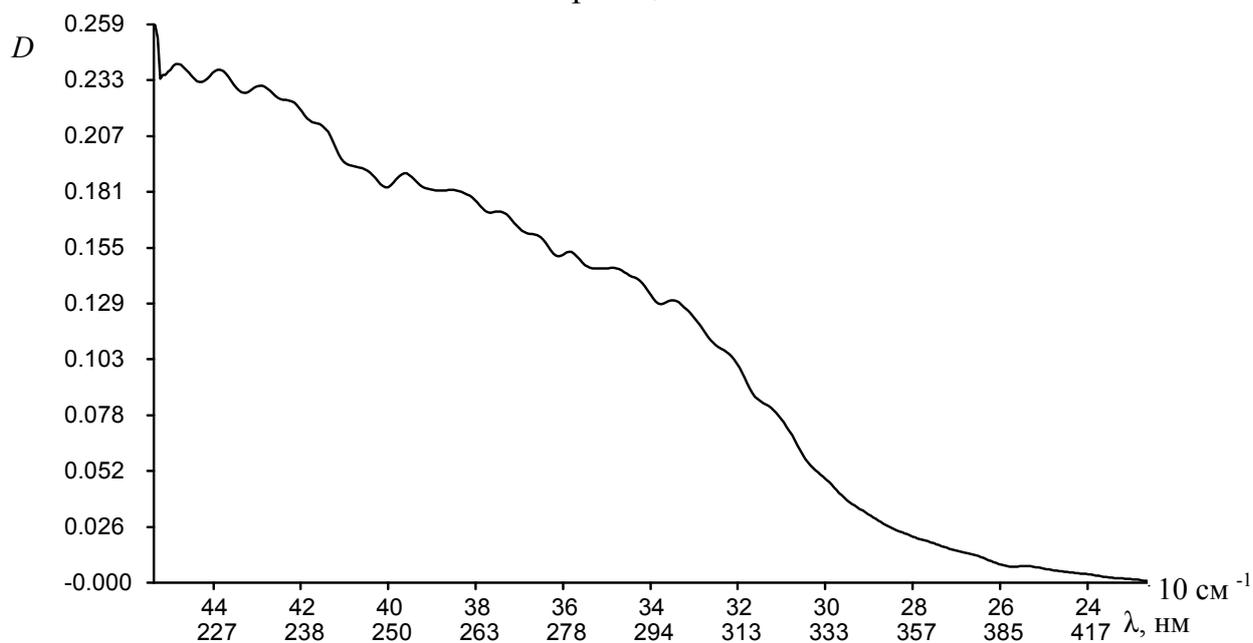


Рис. А.41. Спектр поглощения образца шлака № 8, после 3 суток в Cu²⁺ ($C = 0,4$ мг/мл), активированного предварительно в холодной 1Н H₂SO₄ ($t^\circ = 20$ °С) на протяжении 1 суток

Образец №9

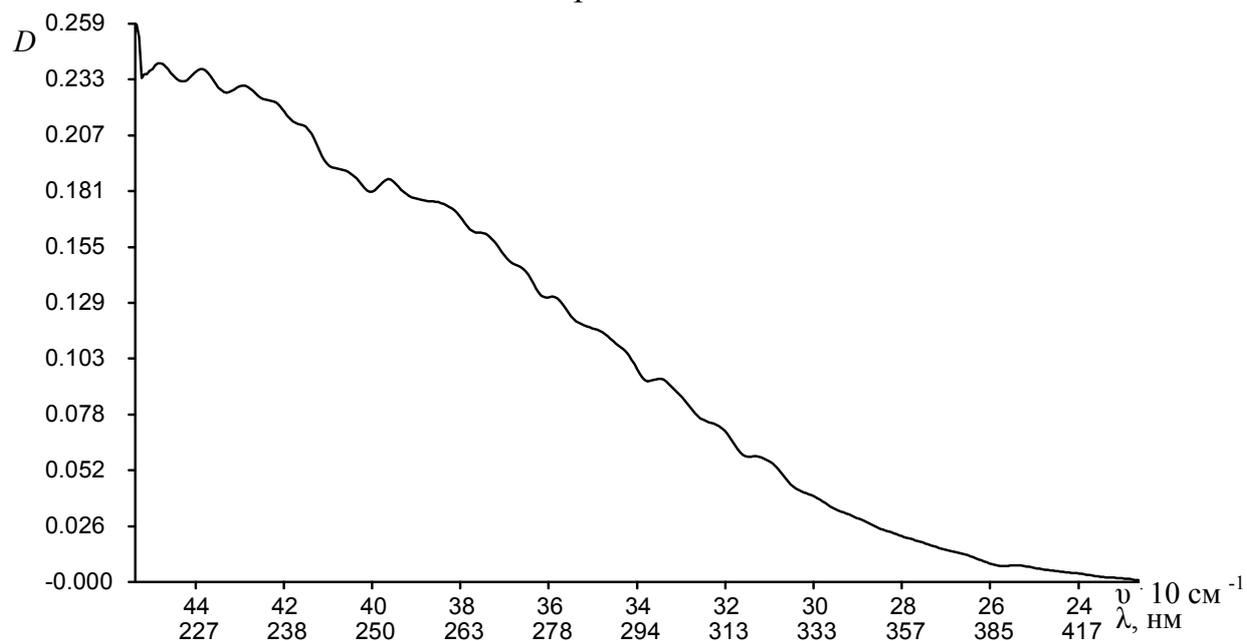


Рис. А.42. Спектр поглощения образца шлака № 9, чистый шлак, контроль

Образец №10

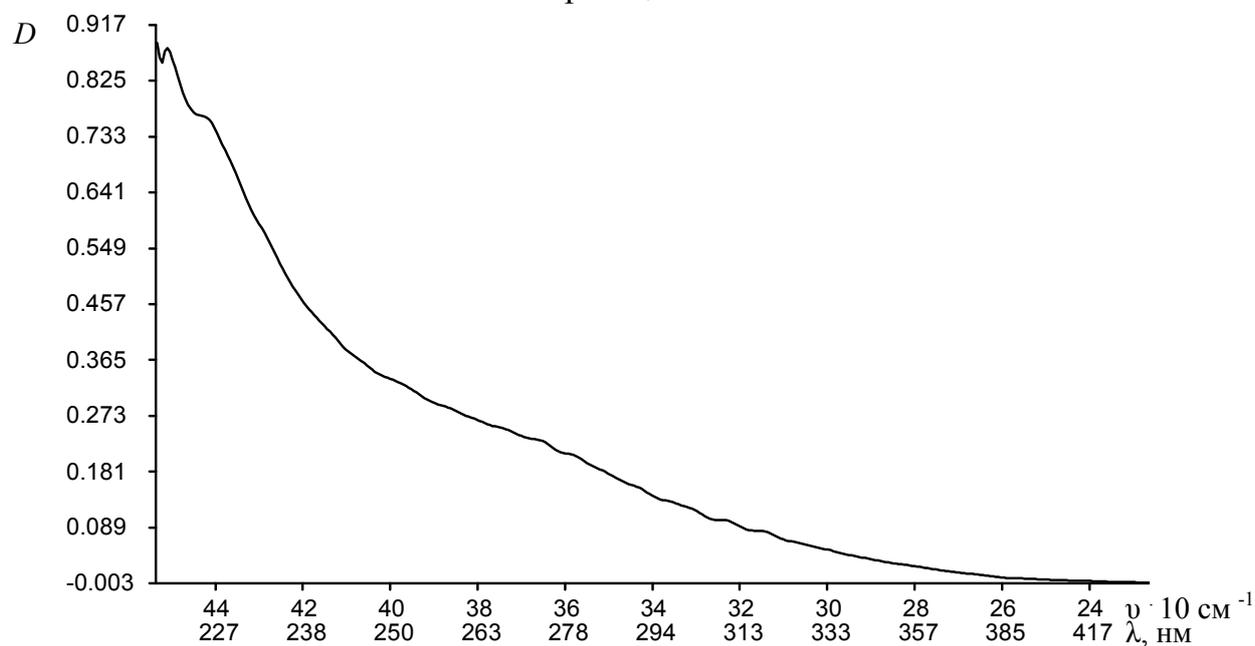


Рис. А.43. Спектр поглощения образца шлака № 10 после 3 суток в МВ ($C = 0,01$ г/дм³), активированного предварительно в холодной 1Н H₂SO₄ ($t^\circ = 20$ °С) на протяжении 1 суток

Таблица А.4

Модули, коэффициент качества, коэффициенты насыщения и их оптимальные величины, определяющие утилизацию промышленных отходов в производстве цемента

| Модуль | Величина модуля при использовании техногенных материалов | |
|--|--|---|
| | как сырьевой компонент производства портланд-цемента | как компонент шлакопортландцемента |
| Модуль основности $M_0 = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$ | $\geq 1,0$ [224] | |
| Силикатный модуль $M_c = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$ | 1,8-3,3 [263] 2,62-7,11 [267] для глин 1,8-3,75 [267] | 1,7-3,5 [267] |
| Модуль активности $M_a = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$ [267] | – | Активные минеральные добавки 1 сорт $\geq 0,25$ 2 сорт $\geq 0,20$ 3 сорт $\geq 0,12$ [267] устар. ГОСТ |
| Гидравлический модуль $M_{\text{гидр.}} = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$ | 1,7-2,4 [263] | |
| Глинитно-железистый модуль $M_{\text{г.ж.}} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$ [79] | – | как глинитно-железистая минеральная добавка $> 0,45$ |
| Глиноземистый модуль $M_{\text{гл.}} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ | 1,5-2,5 [263] 6,99-28,67 [267] для глин 1,6-4,1 [267] | 1,0-2,5 [267] |
| Коэффициент качества $\text{КК} = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + \text{MnO}}$ [29] | $\geq 1,65$ – 1 сорт $\geq 1,45$ – 2 сорт $\geq 1,20$ – 3 сорт [268] | |
| Коэффициенты насыщения $\text{КН} = \frac{\text{CaO} - (1,65\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3)}{2,8\text{SiO}_2}$ | – | 0,85-0,95 [267] |
| КН по Ли-Паркеру $\text{КН} = \frac{100\text{CaO}}{2,8\text{SiO}_2 + 1,18\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,65\text{Fe}_2\text{O}_3}$ | 85-100 [263] | – |
| КН по Кинду-Джангу $\text{КН} = \frac{\text{CaO} - (1,65\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,7\text{SiO}_2)}{2,8\text{SiO}_2}$ | 0,92-0,95 [263] | – |

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Утилізація цинксо­дер­жа­щих шламов газоочисток до­мен­ного і сталепла­виль­ного про­из­водств / А.М. Ка­си­мов, О.Е. Лео­нова, А.М. Ко­ва­лен­ко [и др.] // Со­труд­ни­че­ство для ре­ше­ния про­б­ле­мы от­хо­дов: ма­те­ри­а­лы ІІІ Ме­ж­ду­на­род­ной кон­фе­рен­ції. – Х., 2006. – С. 125-126.
2. Га­ле­ць­кий Л.С. Ре­гі­о­наль­ний еко­ло­го-гео­хі­мі­че­ський ана­ліз вли­ян­ня тя­ж­є­лих ме­тал­лів про­ми­ш­лен­них от­хо­дов на со­сто­я­н­ня о­кру­жаю­що­ї сре­ди У­краї­ни / Л.С. Га­ле­ць­кий, Т.М. Е­го­рова // Е­ко­ло­гія до­в­кілля та бе­з­пе­ка жи­т­те­діяль­но­сті. – 2008. – № 5. – С. 10-14.
3. 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 жи­т­те­діяль­но­сті. – 2008. – № 1. – С. 69-75.
4. Пар­фе­нюк А.С. Альтер­на­тив­не ре­ше­н­ня про­б­ле­ми тв­єр­дих от­хо­дов в У­краї­не / А.С. Пар­фе­нюк, С.І. Ан­то­нюк, А.А. То­по­ров // Е­ко­тех­но­ло­гії і ре­сурсо­с­бе­ре­же­н­ня. – 2002. – № 4. – С. 36-41.
5. Ка­си­мов А.М. Про­ми­ш­лен­ні от­хо­ди. Про­б­ле­ми і ре­ше­н­ня. Тех­но­ло­гії і обо­ру­до­ван­ня: уче­б­не по­со­біє / [А.М. Ка­си­мов, В.Т. Се­м­є­нов, А.А. Ро­ман­ов­ський]; под ред. А.М. Ка­си­мо­ва. – Хар­ків: ХНАМГ, 2007. – 411 с.
6. Та­ран­ов В.Г. Ге­о­тех­ні­ка, ге­о­еко­ло­гія і про­б­ле­ма от­хо­дов / В.Г. Та­ран­ов // Ко­м­му­наль­не хо­зяй­ство го­ро­дов: на­уч. тех­ні­ч. сб. Вып. 38. – К.: Тех­ні­ка, 2002. – С. 91-96.
7. Ку­лач­кин Б.І. Про­б­ле­ми стро­итель­ной еко­ло­гії / Б.І. Ку­лач­кин // ОФ і МГ. – 1995. – № 6. – С. 25-28.
8. О­ль­хов Г.Р. Утилізація від­хо­дів хі­мі­чного та коксохі­мі­чного ви­роб­ниц­тва – ефек­тив­ний ме­то­д під­триман­ня еко­ло­гіч­ної бе­з­пе­ки / Г.Р. О­ль­хов, Л.С. Ко­з­лов­ська // Со­труд­ни­че­ство для ре­ше­ния про­б­ле­мы от­хо­дов: ма­те­ри­а­лы ІІ Ме­ж­ду­на­род­ной кон­фе­рен­ції. – Х.: ІНЖ­Е­К, 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 ІV Ме­ж­ду­на­р. конф. (31 ян­ва­ря – 1 фе­в­ра­ля 2007 г., г. Хар­ків, У­краї­на). – Х., 2007. – С. 10-11.

10. Ахременко С.А. Управление радиационным качеством строительной продукции: учебное пособие / С.А. Ахременко. – М.: изд-во АСВ, 2000. – 236 с.

11. Крампит И.А. Законодательно-правовое, нормативное и организационное обеспечение радиационного контроля стройматериалов / И.А. Крампит, В.И. Мильчаков // Строительные материалы. – 2002. – № 8. – С. 12-14.

12. Радиация, экология, здоровье / М.П. Захарченко, В.Х. Хавинсон, С.Б. Оникиенко, Г.Н. Новожилов. – СПб.: Гуманистика, 2003. – 336 с.

13. Воеводин В.Н. Региональные проблемы экологической безопасности при горнопромышленном производстве в Украине / В.Н. Воеводин // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. – 2006. – № 1. – С. 5-16.

14. Расширение сырьевой базы для производства строительной керамики в Сибири / В.И. Верещагин, В.И. Кащук, Р.А. Назиров, А.Е. Бурученко // Строительные материалы. – 2004. – № 2. – С. 39-42.

15. Відходи та вплив утилізації золи і шламів на екологічну безпеку / Л.І. Челядин, П.В. Новосад, В.Л. Челядин, П.Д. Романко // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 4. – С. 194-197.

16. Сухарев С.М. Техноекологія та охорона навколишнього середовища / С.М. Сухарев, С.Ю. Чундак, О.Ю. Сухарева. – Львів: Новий світ, 2004. – 256 с.

17. Коржнев М.М. Особливості геолого-економічної оцінки відходів, утворених при видобуванні та переробці корисних копалин / М.М. Коржнев, М.М. Курило // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. – 2008. – № 4. – С. 24-29.

18. Станкевич В.В. Гігієнічні аспекти впливу шламо- та хвостосховищ на довкілля / В.В. Станкевич, І.В. Какура // Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов: сб. науч. статей XII Междунар. научно-практ. конф., 31 мая – 4 июня 2004 г., г. Щёлкино, АР Крым. – Харьков, 2004. – С. 274-278.

19. Перспективные направления утилизации отходов добычи и сжигания углей / Н.И. Буравчук, О.В. Гурьянова, Е.П. Огороков, Л.Н. Павлова // Сотрудничество для решения проблемы отходов: материалы V международной конференции. – Х., 2008. – С. 86-88.

20. Свиренко Л.П. Анализ воздействия металлургических шлаков на окружающую среду при их переработке и использовании / Л.П. Свиренко, А.И. Спирин, Ю.И. Вергелес // Сотрудничество для решения проблемы отходов: конференция с международным участием. – Х.: ИНЖЭК, 2004. – С. 198-199.

21. Бочаров В.Л. Геоэкологические аспекты прогноза изменения окружающей среды в районах полигонов захоронения золошлаковых отходов теплоэлектростанций / В.Л. Бочаров, П.Н. Крамарев, Л.Н. Строгонова // Вестник Воронежского университета. Геология. – 2005. – № 1. – С. 32-37.

22. Шишелова Т.И. Мониторинг золоотвалов ТЭЦ и пути снижения их негативного влияния на окружающую среду / Т.И. Шишелова, М.Н. Самусева // Вісник Східноукраїнського нац. ун-ту ім. В. Даля. – № 10. – 2008. – С. 46-52.

23. Козуля Т.В. Хіміко-трансформаційні особливості поведінки важких металів у ґрунтах природних і урболандшафтів / Т.В. Козуля, Л.В. Глушкова, З.В. Штітельман // Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов: сб. науч. статей XII Междунар. научно-практ. конф., 31 мая – 4 июня 2004 г., г. Щёлкино, АР Крым. – Харьков, 2004. – С. 78-84.

24. Матвеева Н.Г. Возможность применения мирового опыта в переработке породы отвалов угледобывающей промышленности в угольных регионах Донбасса / Н.Г. Матвеева // Екологія: збірник наукових праць. – 2007. – Вип. 1. – С. 69-73.

25. Беломеря Н.И. Производство металлургического глинозёма из многотоннажных промышленных отходов Донбасса / Н.И. Беломеря, В.Г. Матвиенко, М.Е. Краснянский // Сотрудничество для решения проблемы отходов: конференция с международным участием. – Х.: ИНЖЭК, 2004. – С. 111-112.

26. Майдуков Г.Л. Эколого-экономический анализ твёрдых отходов угольных предприятий / Г.Л. Майдуков, Б.И. Кислов, М.Е. Григорюк // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2009. – № 1. – С. 42-48.

27. Панфилов М.И. Переработка шлаков и безотходная технология в металлургии / М.И. Панфилов [и др.]. – М.: Металлургия, 1987. – 238 с.

28. Изучение возможности изготовления вяжущих для стройиндустрии из отходов производства чёрной металлургии / А.М. Ка-

симов, О.Е. Леонова, А.К. Цехманова [и др.] // Сотрудничество для решения проблемы отходов: материалы IV международной конференции. – Х., 2007. – С. 107.

29. Будников П.П. Гранулированные доменные шлаки и шлаковые цементы / П.П. Будников, И.Л. Значко-Яворский; под общ. ред. Ю.М. Бута. – М.: Промстройиздат, 1953. – 224 с.

30. Metallurgicheskie shlaki v dorozhnom stroitel'stve / M.I. Volkov, F.M. Ivanov, F.S. Klimashov [и др.]. – М., 1959. – 184 с.

31. Ушеров-Маршак А. Шлакопортландцемент и бетон / А. Ушеров-Маршак, З. Гергичны, Я. Малолепши. – Х.: Колорит, 2004. – 159 с.

32. Дворкін Л.Й. Будівельне матеріалознавство: навчальний посібник для студентів будівельних спеціальностей вузів / Л.Й. Дворкін. – Рівне: РДТУ, 2000. – 478 с.

33. Metallurgicheskie shlaki v stroitel'stve / V.I. Bol'shakov, V.Z. Borisovskiy, V.D. Glukhovskiy [и др.]. – Днепропетровск: ПГАСА, 1999. – 114 с.

34. Производство бетонов и конструкций на основе шлакощелочных вяжущих / [В.Д. Глуховский, П.В. Кривенко, Г.В. Румына, В.Д. Герасимчук]. – К.: Будівельник, 1988. – 144 с.

35. Гольдштейн Л.Я. Комплексные способы производства цемента / Л.Я. Гольдштейн. – Л.: Стройиздат, Ленингр. отд-ние, 1985. – 160 с.

36. Дворкин Л.И. Строительные материалы из отходов промышленности: учебно-справочное пособие / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин. – К.: Феникс, 2007. – 453 с.

37. Резниченко П.Т. Охрана окружающей среды и использование отходов промышленности: справочник / П.Т. Резниченко, А.П. Чехов. – Днепропетровск: Промінь, 1979. – 173 с.

38. Безклінкерні в'яжучі матеріали лужної активації / Г.М. Шабанова, К.В. Попсуй, Д.Ю. Марко та ін. // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут": збірник наукових праць. – Тематичний випуск "Хімія, хімічна технологія та екологія". – Харків: НТУ "ХПІ", 2010. – № 52. – С. 3-10.

39. Багатокомпонентні цементы для виготовлення ніздрюватого бетону / М.А. Саницкий, В.М. Позняк, В.М. Мельник, О.Т. Мазурак // Теория и практика производства и применения ячеистого бетона в

строительстве: сб. науч. трудов. – Днепропетровск, ПГАСА, 2005. – С. 157 – 160.

40. Большаков В.И. Перспективы использования металлургических шлаков в строительстве / В. Большаков, В. Бижко, А. Мамышев [и др.] // Теоретичні основи будівництва: збірник наукових праць. – 2008. – № 16. – С. 31-35.

41. Сатарин В.И. Быстротвердеющий шлакопортландцемент / В.И. Сатарин, Я.М. Сыркин, М.Б. Френзель. – Москва: Стройиздат, 1970. – 152 с.

42. Ru 2329980 C1. Шлакопортландцемент / Щепочкина Ю.А. – Заявка 2006146182/03, 25.12.2006; Опубл. 27.07.2008 Бюл. № 21.

43. Куциди В.И. Полнее использовать в отрасли отходы и побочные продукты / В.И. Куциди // Цемент. – 1982. – № 2.

44. Использование вторичных энергоресурсов для получения высокоэффективных щелочных цементов и бетонов на их основе / П.В. Кривенко, Г.С. Ростовская, О.Н. Петропавловский, А.Р. Блажис // КАЗАНТИП-ЭКО-2009. Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов: сб. науч. статей XVII Междунар. научно-практ. конф., 1-5 июня 2009 г., г. Щёлкино, АР Крым: в 2 т. – Том II. – Харьков, 2009. – С. 481-486.

45. Ермаков Г.И. Эффективные заполнители для бетонов из вторичного сырья / Г.И. Ермаков // Отходы промышленности в производстве стройматериалов / сост. Н.П. Евстафеев. – Куйбышев: Кн. изд-во, 1984. – С 56-63.

46. Приходько А.П. Ячеистые бетоны с использованием техногенных отходов промышленности / А.П. Приходько, Д.О. Маляр // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – 2007. – № 4 – С. 48-52.

47. Элинзон М.П. Топливосодержащие отходы промышленности в производстве строительных материалов / М.П. Элинзон, С.Г. Васильков. – М.: Стройиздат, 1980. – 223 с.

48. Ковалёв А.А. Экологическая опасность золошлаковых отходов предприятий промышленной энергетики / А.А. Ковалёв, В.Б. Коханенко // Эколого-правовые и экономические аспекты техногенной безопасности регионов: матер. V Междунар. научно-практ. конф. при участии молодых учёных и студентов. – Харьков: ХНАДУ, 2010. – С. 88-90.

49. Соловей В.В. Технология утилизации золошлаковых отходов твердотопливных электростанций / В.В. Соловей, И.А. Воробьева, Т.В. Воловина // Сотрудничество для решения проблемы отходов: материалы III международной конференции. – Х., 2006. – С. 142.

50. Челядин Л.И. Техногенні матеріали та їх утилізація і вплив на екологію регіону / Л.И. Челядин, В.Л. Челядин, В.Я. Тимошенко // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. – 2006. – № 1. – С. 80-86.

51. Галич С.А. Перспективы использования золошлаков ТЭС в качестве микроудобрения для почв / С.А. Галич // Сотрудничество для решения проблемы отходов: материалы IV международной конференции. – Х., 2007. – С. 108-109.

52. Мінка С.В. Екологічний захист територій шляхом використання золошлаків ТЕС у технології виробництва залізобетону / С.В. Мінка, Н.М. Єршова // Система обробки інформації. – 2009. – Випуск 3 (77). – С. 146-149.

53. Никитин А.Н. Шламовые отходы тепловых электростанций – источники загрязнения атмосферного воздуха и потенциальные ресурсы минерального сырья / А.Н. Никитин, Е.В. Ермакова // Известия ТулГУ. Серия Физика. – Вып. 6. – 2006. – С. 96-111.

54. Миронов А.С. Золошлаковые отходы и их использование / А.С. Миронов // Техносферная и экологическая безопасность: сб. матер. межвузовской студенческой научно-практич. конф. – Иркутск, ИрГУПС, 2009. – 83 с. – С. 66-68.

55. Сергеев А.М. Использование в строительстве отходов энергетической промышленности / А.М. Сергеев. – К.: Будівельник, 1984. – 120 с.

56. Капинус Е.И. Извлечение цветных металлов из золы и шлака каменного угля Донбасса с помощью соляной кислоты / Е.И. Капинус, С.А. Шпильный, А.К. Щеголев // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2000. – № 6. – С. 21-26.

57. Рекомендации по применению в бетонах золы, шлака и золошлаковой смеси тепловых электростанций / НИИЖБ. – М.: Стройиздат, 1986. – 80 с.

58. Олейник Т.А. Разработка технологии обогащения шлаков с повышенным содержанием металлов в концентрате / Т.А. Олейник, Л.В. Складар, Д.В. Злобин // Разработка рудных месторождений: научно-технический сборник. – Выпуск 92. – 2008. – С. 18-23.

59. Иванов И.А. Лёгкие бетоны с применением зол электростанций / И.А. Иванов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1986. – 136 с.

60. Гольдштейн Л.Я. Использование топливных зол и шлаков при производстве цемента / Л.Я. Гольдштейн, Н.П. Штейерт. – Л.: Стройиздат, 1977. – 176 с.

61. Огороков С.Д. Цементы с топливными гранулированными шлаками / С.Д. Огороков и др. // Труды VI Международного конгресса по химии цемента. – М.: Стройиздат. – т. 3. – 1976. – С. 74-77.

62. Мирка Г.Е. Проблемы утилизации техногенных отходов промышленных предприятий Сумской области / Г.Е. Мирка, Н.Г. Рудой // Сотрудничество для решения проблемы отходов: материалы III международной конференции. – Х., 2006. – С. 101-102.

63. Дик Э.П. Класс опасности золошлаковых отходов ТЭС по степени токсичности / Э.П. Дик, А.С. Горленко, А.Н. Соболева // Энергетик. – 2007. – № 3. – С. 10-12.

64. Экологические проблемы энергетики / [А.А. Кошелев, Г.В. Ташкинова, Б.Б. Чебаненко и др.]. – Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1989. – 322 с.

65. Экономические проблемы малоотходных и безотходных производств / отв. ред. Ю.П. Лебединский. – К.: Наукова думка, 1987. – 238 с.

66. Будівельне матеріалознавство / П.В. Кривенко та ін.; за ред. П.В. Кривенка. – К.: Тов УВПК «Екс Об», 2004. – 704 с.

67. Перспективы разработки безотходной технологии производства глинозёма и попутного продукта – цементного клинкера / А.Б. Златковский, А.И. Здоров, Е.А. Поляков, Л.Е. Соляник // Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов: сб. науч. статей XII Междунар. научно-практ. конф., 31 мая – 4 июня 2004 г., г. Щёлкино, АР Крым. – Харьков, 2004. – С. 343-344.

68. Ганичева О.А. Производство бетона с использованием золы – продукта отходов угольных ТЭЦ / О.А. Ганичева, Е.А. Аин // Научная сессия МИФИ-2006. – Т. 5. – С. 142-143.

69. Челядин Л.І. Одержання гранульованих вуглецево-мінеральних матеріалів з техногенних відходів / Л.І. Челядин, В.Р. Процюк, В.Л. Челядин // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2004. – № 2. – С. 38-40.

70. Касимов А.М. Терриконы отвальных пород Донбасса – сырьевой потенциал Украины / А.М. Касимов, А.В. Поваляева // КАЗАНТИП-ЭКО-2009. Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов: сб. науч. статей XVII Междунар. научно-практ. конф., 1-5 июня 2009 г., г. Щёлкино, АР Крым: в 2 т. – Том II. – Харьков, 2009. – С. 436-439.

71. Розробити пропозиції щодо удосконалення природних заходів, створення заходів захисту природи від промислових забруднень вугільних підприємств: (Звіт про НДР заключ.) / Донец. наук.-дослід. вузгил. ін-т. – № ДР 0101U001875. – Донецьк, 2003. – 109 с.

72. Рязанов А.Н. Физико-механические свойства и технология горелопородных бетонов / А.Н. Рязанов, П.Е. Крыця // Науковий вісник ЛНАУ. – 2009. – № 2. – С. 3-8.

73. Горовой А.Ф. Твёрдые промышленные отходы Донбасса – нетрадиционный источник минерального сырья / А.Ф. Горовой, Н.А. Гороя // Сотрудничество для решения проблемы отходов: материалы II международной конференции. – Х.: ИНЖЭК, 2005. – С. 142-146.

74. Нерудные строительные материалы из техногенного сырья / Н.И. Буравчук, О.В. Гурьянова, Е.П. Огороков, Л.Н. Павлова // Сотрудничество для решения проблемы отходов: матер. VII Междунар. конф., 7-8 апреля 2010 г., г. Харьков, Украина. – Х., 2010. – 210 с. – С. 42-44.

75. Янов Н.К. Использование промышленных отходов в строительстве / Н.К. Янов. – К.: Будівельник, 1981. – 60 с.

76. Изучение технических свойств углесодержащих отходов как исходного сырья стройиндустрии / Донпромстройниипроект. – Донецк, 1992. – 81 с.

77. Эколого-экономический анализ твёрдых отходов угольных предприятий / Б.А. Грядущий, Г.Л. Майдуков, Б.И. Кислов, М.Е. Григорюк // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2006. – № 4. – С. 32-38.

78. Потапов С.С. Минералого-экологические последствия разработки угольных месторождений. Связь с геологическими условиями и способами добычи (на примере Челябинского и Кизеловского бассейнов) / С.С. Потапов, Н.В. Паршина, Н.Г. Максимович // Восьмые Всероссийские научные чтения памяти ильменского минералога В.О. Полякова. – Миасс: ИминУрО РАН, 2007. – С. 12-34.

79. Книгина Г.Н. Строительные материалы из горелых пород / Г.Н. Книгина. – М.: Стройиздат, 1966. – 208 с.

80. О переработке породных отвалов угольных шахт / А.М. Брюханов, А.Г. Мнухин, И.П. Горошенко, Н.Г. Бреус // Способы и средства создания безопасных и здоровых условий труда в угольных шахтах: матер. I Междунар. конф. "Экологический кризис – проблема социальная. Пути её решения". – Макеевка, 2001. – С. 100-106.

81. Алёхин В.И. Минералого-петрографические и эколого-геохимические особенности пород терриконов Донбасса (на примере Донецко-Макеевского промышленного района) / В.И. Алёхин, П.С. Мигуля, Ю.А. Проскурня // Сб. научн. тр. НГА Украины. – Днепропетровск, 1998. – Т. 5, № 3. – С. 35-39.

82. Дубровский Е.М. Организация породного хозяйства угольных шахт / Е.М. Дубровский. – М.: Недра, 1979. – 112 с.

83. Панов Б.С. Некоторые вопросы экологической минералогии Донецкого бассейна / Б.С. Панов // Минералогический журнал. – 1993. – Т. 15, № 6. – С. 43-50.

84. Ляшко И.И. Логистические принципы разработки стратегии управления вторичными ресурсами / И.И. Ляшко // Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов: сб. научн. статей XIII междунар. научно-практ. конф. / УркГНТЦ «Энергосталь». – Харьков: Райдер, 2005. – С. 188-193.

85. Амитин В.Н. Региональные аспекты управления ресурсосбережением / В.Н. Амитин, Н.Н. Потапова // Менеджер. Вестник ДонГАУ. – 2002. – С. 115-120.

86. Касиков А.Г. Эколого-экономический подход к решению задачи утилизации металлургических отходов медно-никелевого производства / А.Г. Касиков // Инженерная экология. – 2002. – № 4. – С. 52-60.

87. Гофенберг И.В. Использование шлаков ферросплавных производств для сорбционной очистки сточных вод / И.В. Гофенберг, Л.Е. Ситчихина // Цв. металлы. – 1984. – № 5. – С. 40-42.

88. Касиков А.Г. Использование промышленных отходов в процессах очистки сточных вод / А.Г. Касиков // Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов: сб. научн. статей XVII междунар. научно-практ. конф. – Т. 2. – Харьков: Райдер, 2009. – С. 207-213.

89. Касиков А.Г. Очистка промышленных сточных вод с использованием отходов производства / А.Г. Касиков // Экология промышленного производства – 2006. – № 4. – С. 28-36.

90. Лупандина Н.С. Загрязнение водных объектов соединениями тяжелых металлов и возможные пути очистки стоков / Н.С. Лупандина, С.В. Свергузова // Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов: сб. научн. статей XVII междунар. научно-практ. конф. УркГНТЦ «Энергосталь». – Т. 2. – Харьков: Райдер, 2009. – С. 204-206.

91. Kangho-Veong. Utilization of steel slags as adsorbent of ionic lead in wastewater / Kangho-Veong, An Kwang-Guk, Kim Dong-Su // J. Environ. Sci. and Health. A. – 2004. – V. 39, N 11-12. – P. 3015-3028.

92. Свергузова С.В. Очистка хромсодержащих сточных вод с помощью модифицированной пыли сталеплавильных печей / С.В. Свергузова, Л.А. Порожнюк // Экология и промышленность России. – 1999. – С. 17-19.

93. Новые неорганические сорбенты радионуклидов и тяжелых металлов. Разработка технологии синтеза из металлургических отходов / [Н.М. Барышева, Е.В. Поляков, Г.П. Швейкин и др.] // Сотрудничество для решения проблемы отходов: материалы 6-ой Междунар. конф. – Харьков, 2009.

94. Адсорбционно-активные материалы для промышленной экологии / А.П. Зосин, Т.И. Приймак, Я.Б. Кошкина, Т.Ф. Мартынова. – Апатиты, 1991. – 113 с.

95. Дубинин М.М. Поверхностные окислы и адсорбционные свойства активных углей / М.М. Дубинин // Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1957. – С. 9-33.

96. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / [А.К. Запольський, Н.А. Мішкова-Клименко, І.М. Астрелін та ін.]. – К.: Лібра, 2000. – 552 с.

97. Srinivasan K. Studies on chromium removal by rice husk carbon / K. Srinivasan, N. Balasubramanian, T.V. Ramakrishnan // Ind. J. Environ. Health. – 1998. – V. 30, 40. – P. 376-387.

98. Alaerts G.J. Use of coconut shell based activated carbon for chromium (VI) removal / G.J. Alaerts, V. Jitjaturant, P. Kelderman // Water Sci. Technol. – 1989. – V. 21. – P. 1701-1704.

99. Chand S. Removal of hexavalent chromium from wastewater by adsorption / S. Chand, V.K. Agarwal, C. Pavankumar // *Ind. J. Environ. Health.* – 1994. – V. 36, № 3. – P. 151-158.

100. Rawat N.S. Removal of chromium (VI) on bituminous coal / N.S. Rawat, D. Singh // *Asian Environ.* – 1992. – V. 14. – P. 30-41.

101. Sharma D.C. Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat / D.C. Sharma, C.F. Forster // *Water Res.* – 1993. – V. 27, № 7. – P. 1201-1208.

102. Raji C. Preparation and metalladsorption properties of the polyacrylamidegrafted sawdust having carboxylate functional group / C. Raji, T.S. Anirudhan // *Ind. J. Chem. Technol.* – 1996. – V. 3. – P. 345-350.

103. Bhatnagar A. A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water / A. Bhatnagar, A.K. Jain // *J. Coll. Interface Sci.* – 2005. – V. 281, Iss. 1. – P. 49-55.

104. Получение и исследование углеродного адсорбента из полиэтилентерефталата / Н.Т. Картель, Н.В. Герасименко, Н.Н. Цыба и др. // *Журн. прикл. химии.* – 2001. – Т. 74, № 10. – С. 1711-1713.

105. PET as precursor of microporous carbons: preparation and characterization / I. Fernandez-Morales, M.C. Almazan-Almazan, M. Perez-Mendoza, M. Domingo-Garcia // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2005. – V. 80. – P. 107-115.

106. Оценка пригодности активных углей из ПЭТ для извлечения тяжелых металлов при техногенном попадании их в окружающую среду / Н.В. Сыч, К. Згоба, С.И. Трофименко и др. // *Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов: сб. научн. трудов XVI междунар. научно-техн. конф.* – Харьков: УкрВОДГЕО, 2008. – С. 551-559.

107. Lyubchik S.I. Kinetics and thermodynamics of the Cr (III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes / S.I. Lyubchik, A.I. Lyubchik, O.L. Galushko et al. // *Colloids and Surfaces A: Physico-chem. Eng. Aspects.* – 2004. – V. 242, № 1-3. – P. 151-158.

108. Гордиенко А.И. Приоритетные направления использования углеродных сорбентов в Украине / А.И. Гордиенко // *Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов: сб. научн. трудов XVI междунар. научно-техн. конф.* – Харьков: УкрВОДГЕО, 2008. – С. 126-131.

109. Штейнберг Э.А. Производство углеродных сорбентов как одно из направлений развития коксохимической промышленности / Э.А. Штейнберг // Кокс и химия. – 1994. – № 12. – С. 20-26.

110. Свергузова С.В. Очистка сточных вод от фосфатов с помощью шлаков Оскольского электрометаллургического комбината / С.В. Свергузова, Т.А. Василенко // Наука-производству. – 2001. – № 3. – С. 13-17.

111. Василенко Т.А. Использование шлака ОЭМК для очистки сточных вод / Т.А. Василенко, Л.А. Порожнюк, С.В. Свергузова // Экология ЦЧО РФ. 1999. – № 2. – С. 108-112.

112. Кирюшина Н.Ю. Исследование очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов с помощью шлака ОЭМК / Н.Ю. Кирюшина, Г.И. Тарасова, С.В. Свергузова // Эколого-правовые и экономические аспекты техногенной безопасности регионов: матер. V Междунар. научно-практ. конф. при участии молодых ученых и студентов. – Х., 2010. – С. 23-25.

113. Kangho-Veong. Utilization of steel slags as adsorbent of ionic lead in wastewater / Kangho-Veong, An Kwang-Guk, Kim Dong-Su // J. Environ. Sci and Health. A. – 2004. – V. 39, N 11-12. – P. 3015-3028.

114. Свергузова С.В. Очистка сточных вод от азота аммонийного / С.В. Свергузова, Т.А. Василенко // Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов: сб. научн. статей XII междунар. научно-практ. конф. УркГНТЦ «Энергосталь». – Харьков: Райдер, 2004. – С. 166.

115. Свергузова С.В. Использование шлаков после очистки сточных вод / С.В. Свергузова, Т.А. Василенко // Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов: сб. научн. статей XIII междунар. научно-практ. конф. УркГНТЦ «Энергосталь». – Харьков: Райдер, 2005. – С. 54.

116. Свергузова С.В. Возможность использования электросталеплавильных шлаков в водоочистке / С.В. Свергузова // Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов: сб. научн. статей XIII междунар. научно-практ. конф. УркГНТЦ «Энергосталь». – Харьков: Райдер, 2005. – С. 55.

117. Lopez F.A. Removal of copper ions from aqueous solutions by a steel-making by-product / F.A. Lopez, M.I. Martin, C. Perez // Water Res. – 2003. – V. 37, N 167. – P. 3883-3890.

118. Сорбционная технология извлечения меди из стоков горнорудных предприятий гранулированными пиритсодержащими отходами / В.А. Чантурия, В.Н. Калмыков, И.В. Шадрунова и др. // СО РАН. Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2004. – № 6. – С. 92-97.

119. Кинле Х. Активные угли их промышленное применение / Х. Кинле, Е. Бадер. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.

120. Равновесие и термодинамика сорбции никеля на натриевом шлакосиликатном сорбенте / Т.И. Приймак, А.П. Зосин, Н.В. Куценко, О.И. Лукьянова // Природные и техногенные силикаты для производства строительных и технических материалов. – Л.: Наука, 1977. – С. 172-181.

121. О природе натриевого шлакосиликатного сорбента / Т.И. Приймак, А.П. Зосин, Н.В. Куценко, О.И. Лукьянова // Природные и техногенные силикаты для производства строительных и технических материалов. – Л.: Наука, 1977. – С. 181-186.

122. Зосин А.П. О сорбционных свойствах шлакосиликата / А.П. Зосин, Б.И. Гуревич, И.Б. Милованова // Химия и технология силикатных материалов. – Л.: Наука, 1971. – С. 100-105.

123. Использование магнезиально-железистых шлаков сухой грануляции для производства шлакосиликатных сорбентов / Т.И. Приймак, В.В.Тимашев, В.И. Черкесова и др. // Минеральное сырье и отходы промышленности для производства строительных и технических материалов. – Л.: Наука, 1982. – С. 105-108.

124. Адсорбенты на основе магнезиально-железистых шлаков цветной металлургии для очистки технологических стоков от катионов цветных металлов / А.П. Зосин, Т.И. Приймак, Л.Б. Кошкина, В.А. Маслобоев // Вестник МГТУ. – 2008. – Т. 11, № 3. – С. 502-505.

125. Геоцементный камень на основе магнезиально-железистых шлаков цветной металлургии – устойчивый материал для иммобилизации радиоактивных отходов / А.П. Зосин, Т.И. Приймак, Х.Б. Авсарагов // Вестник МГТУ. – 2008. – Т. 11, № 3. – С. 506-511.

126. Синтез и применение адсорбционно-активных материалов на основе магнезиально-железистых шлаков цветной металлургии для очистки технологических стоков от катионов цветных металлов / А.П. Зосин, Т.И. Приймак, Л.Б. Кошкина, В.А. Маслобоев // Экология промышленного производства. – 2007. – № 2. – С. 70-74.

127. Челябин Л.И. Дослідження очистки стічної води через техногенний матеріал / Л.И. Челябин, В.Л. Челябин // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2001. – № 4. – С. 47-50.

128. МЖС-сорбенты для очистки технологических стоков жидких радиоактивных отходов с последующей иммобилизацией / А.П. Зосин, Т.И. Приймак, Л.Б. Кошкина, В.А. Маслобоев // Проблемы природопользования, устойчивого развития и техногенной безопасности регионов: матер. пятой Междунар. научно-практ. конф. – Ч. I. – Днепропетровск, 2009. – С. 149-150.

129. Технические адсорбенты на основе отходов обогащения апатит-нефелиновых руд для решения задач комплексной переработки сложных по минеральному составу руд / А.П. Зосин, В.К. Самохвалов, В.А. Маслобоев, В.А. Григорьев // Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов: матер. II междунар. научн. конф. – Петрозаводск, 2005. – С. 73-75.

130. Зосин А.П. Адсорбционно-активные материалы на основе твердеющих минеральных дисперсий в управлении движением отходами переработки горнорудного сырья / А.П. Зосин, Т.И. Приймак // Апатиты, 1999. – 249 с.

131. Давтян М.Л. Железосодержащий шлам как твердое основание для нейтрализации кислых растворов и осаждения малорастворимых гидроксидов / М.Л. Давтян, В.Н. Волков, Б.И. Лобов // Цв. металлы. – 2001. – № 11. – С. 28-32.

132. Касиков А.Г. Использование отходов медно-никелевого производства для получения коллекторов цветных и благородных металлов / А.Г. Касиков // Обращение с отходами. Материалы природоохранного назначения: матер. научно-практ. конф. – С.-П., 2003. – С. 38-40.

133. Климов Е.С. Использование ферритизированных гальванических шламов в процессах очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / Е.С. Климов, В.В. Семенов // Перспективные материалы. – 2003. – № 5. – С. 66-69.

134. Зильберман М.В. Гранулирование ферроцианидных сорбентов с полимерным связующим / М.В. Зильберман, Е.А. Тиньгаева // Перспективные химические технологии и материалы: тез. докл. междунар. научно-техн. конф. – Пермь, 1997. – С. 22-23.

135. Тиньгаева Е.А. Гальваношламы – сырье для получения неорганических ионообменных материалов / Е.А. Тиньгаева, М.В. Зильберман // Экология и промышленность России. – 2005. – № 11. – С. 17-18.

136. Бутенко Э.О. Термические исследования слоистых двойных гидроксидов / Э.О. Бутенко, А.Е. Капустин, Е.В. Капустина // Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов: сб. научн. статей XVII междунар. научно-практ. конф. – Т. 2. – Харьков: Райдер, 2009. – С. 346-349.

137. Лупейко Т.Г. Глубокая очистка водных растворов от хрома(III) техногенным карбонатсодержащим отходом / Т.Г. Лупейко, М.О. Горбунова, Е.М. Баян // Журн. прикл. химии. – 2001. – Т. 74, вып. 10. – С. 1648-1650.

138. Баян Е.М. Осаждение ряда тяжелых металлов из водных растворов карбонатсодержащим техногенным отходом: автореф. дис. канд. техн. наук / Е.М. Баян. – Новочеркасск, 2004. – 19 с.

139. Герасимова Л.Г. Утилизация твердых отходов производства с получением пигментов и других неорганических материалов / Л.Г. Герасимова, А.И. Николаев // Экология промышленного производства. – 2007. – № 2. – С. 34-43.

140. Галич С.А. О возможности использования шлаков Змиевской ТЭС для фильтров водоподготовки / С.А. Галич // Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов: сб. науч. трудов XVIII междунар. научно-техн. конф. – Бердянск, 2010. – С. 88-94.

141. Долина Л.Ф. Сорбционные методы очистки производственных сточных вод / Л.Ф. Долина. – Днепропетровск, 2000. – 84 с.

142. Шабловский В.О. Исследование свойств сорбентов ЦМП и ЦБФ, полученных из отходов ПО «Полимир» / В.О. Шабловский, В.Ф. Тикавый, А.Ф. Полуян // Ресурсосберегающие экотехнологии: возобновление и экономия энергии, сырья и материалов: тез. докл. IV междунар. научно-техн. конф. – Гродно, 2000. – С. 132-133.

143. Синтез блочных высокопористых носителей и адсорбентов из порошкообразных компонентов / В.Е. Романенков, Е.В. Болотникова, А.И. Ратько, Д.И. Клевченя // Ресурсосберегающие экотехнологии: возобновление и экономия энергии, сырья и материалов: тез. докл. IV междунар. научно-техн. конф. – Гродно, 2000. – С. 163.

144. Ларина Л.Н. Изучение возможности использования сорбента СКН для очистки воды / Л.Н. Ларина, Т.А. Юрмазова // Химия и хим. технология на рубеже тысячелетий: матер. научно-практ. конф. – Томск: Изд-во ТПУ, 2000. – Т. 1. – С. 213-216.

145. Благадырёва А.М. Оценка эффективности применения термически модифицированного дефеката для очистки сточных вод от нефтепродуктов, и объяснение механизма процесса водоочистки / А.М. Благадырёва // Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов: сб. научн. статей XVII междунар. научно-практ. конф. УркГНТЦ «Энергосталь». – Т. 2. – Харьков: Райдер, 2009. – С. 333-334.

146. Адсорбция органических соединений и паров воды на натриевом шлакосиликатном сорбенте / Т.И. Приймак, А.П. Зосин, Н.В. Куценко, В.П. Маковчук // Природные и техногенные силикаты для производства строительных и технических материалов. – Л.: Наука, 1977. – С. 186-190.

147. Панасюгин А.С. Ресурсосбережение в процессах очистки воды от нефтепродуктов / А.С. Панасюгин, Г.В. Бондарева, А.Е. Цветков // Ресурсосберегающие экотехнологии: возобновление и экономия энергии, сырья и материалов: тез. докл. IV междунар. научно-техн. конф. – Гродно, 2000. – С. 129-130.

148. Бутенко Э.О. Сорбционное удаление фенолов из сточных вод слоистыми двойными гидроксидами / Э.О. Бутенко, R. Guegan, А.Е. Капустин // Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов: сб. научн. статей XVII междунар. научно-практ. конф. УркГНТЦ «Энергосталь». – Т. 2. – Харьков: Райдер, 2009. – С. 341-345.

149. Введенская Ю.С. Использование керамзитовой пыли для очистки сточных вод / Ю.С. Введенская, О.Н. Цыбуляк, Л.М. Смоленская // Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов: сб. научн. статей XVII междунар. научно-практ. конф. УркГНТЦ «Энергосталь». – Т. 2. – Харьков: Райдер, 2009. – С. 331-332.

150. Смоленская Л.М. Адсорбция Конго красного минеральными волокнами / Л.М. Смоленская, М.М. Латыпова, Е.А. Пендюрин // Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов: сб. научн. статей XVII

международ. научно-практ. конф. УркГНТЦ «Энергосталь». – Т. 2. – Харьков: Райдер, 2009. – С. 339-340.

151. Технологическая линия по производству полимерного волокнистого сорбента для очистки водных объектов от нефти и нефтепродуктов / В.И. Отмахов, Д.А. Филоненко, Г.Г. Волокитин и др. // Экология промышленного производства. – 2007. – № 2. – С. 74-77.

152. Татаринцева Е.А. Вспененный сорбционный материал из вторичного ПЭТ / Е.А. Татаринцева, А.В. Карпенко, А.В. Ильина // Эколого-правовые и экономические аспекты техногенной безопасности регионов: матер. V Международ. научно-практ. конф. при участии молодых ученых и студентов. – Х., 2010. – С. 388-390.

153. Горноспасательное дело: сб. науч. тр. / НИИГД. – Донецк, 2001. – 168 с.

154. Месяц С.П. Технология очистки водоемов от нефтяного загрязнения с использованием биоактивированного Версойла / С.П. Месяц, Л.А. Кириллова, Л.Н. Едигарева // Проблемы разработки месторождений полезных ископаемых и освоения подземного пространства Северо-Запада России: матер. Международ. научн. конф., посв. 275- летию образования РАН, Ч. 3. – Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2001. – С. 155-162.

155. Месяц С.П. Изучение и оптимизация физико-химических свойств модифицированных вермикулитовых сорбентов для многокомпонентной очистки технологических и сточных вод / С.П. Месяц, С.П. Остапенко // Проблемы освоения минерально-сырьевых ресурсов Кольского региона и использование подземного пространства для захоронения отходов. – Апатиты, КНЦ РАН, 1999. – С. 100-106.

156. Исследование и разработка эффективных методов снижения техногенных загрязнений природной среды / Н.Н. Мельников, С.П. Месяц, С.П. Остапенко и др. // Научные основы повышения технического уровня комплексного освоения минеральных ресурсов и подземного пространства северо-запада России. – Апатиты, КНЦ РАН, 1997. – С. 156-161.

157. «С-верад» – минеральный сорбент, применяемый для ликвидации разливов нефтепродуктов, очистки промышленных и бытовых стоков / А.П. Зосин, Т.И. Приймак, Л.Б. Кошкина, Т.Г. Губкина // Проблемы природопользования, устойчивого развития и техногенной безопасности регионов: матер. пятой Международ. научно-практ. конф. – Ч. I. – Днепропетровск, 2009. – С. 91-93.

158. Огенко В.М. Композиты для сорбции нефтепродуктов / В.М. Огенко, Л.В. Дубровина, Л.С. Лысюк, С.Я. Обловатная // Эко-технологии и ресурсосбережение. – 2008. – № 3. – С. 58-62.

159. ДСанПіН 2.27.029-99. Гігієнічні вимоги щодо поводження з промисловими відходами та визначення їх класу небезпеки для здоров'я населення. Затверджені МОЗ України 01.07.1999. – К., 1999.

160. Ячеистые и легкие бетоны из отходов промышленности и изделия на их основе / А. Баринов, Р. Бородицкая, Б. Данилов, В. Попов. – К.: Будівельник, 1978. – 152 с.

161. Королёва С.А. Утилизация депонированных осадков сточных вод в производстве заполнителя третьего тысячелетия / С.А. Королёва // Вода: экология и технология: тез. докл. IV междунар. конгресса. – М., 2000. – С. 522.

162. Комплексная оценка технологий утилизации осадков сточных вод гальванических производств / С. Тимофеева, А. Барасов и др. // Химия и технология воды. – 1991. – Т. 13, № 1. – С. 68-71.

163. Лисицкая И.Н. Утилизация отходов гальванического производства / И.Н. Лисицкая // Водоснабжение и санитарная техника. – 1991. – № 10. – С. 6-7.

164. Куприенко П.И. Коллоидно-химические аспекты применения глинистых минералов в технологии очистки сточных вод / П.И. Куприенко, Ю.В. Нижник // Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов: сб. научн. статей XIII междунар. научно-практ. конф. УркГНТЦ «Энергосталь». – Харьков: Райдер, 2005. – С. 36-43.

165. Дрозд Г.Я. Отходы водоочистки как сырьевая база для строительной индустрии / Г.Я. Дрозд, Р.В. Бреус, Л.Я. Шевченко // Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов: сб. научн. статей XIV междунар. научно-практ. конф. УркГНТЦ «Энергосталь». – Т. 2. – Харьков: Райдер, 2006. – С. 269-275.

166. Свергузова Ж.А. Проблема утилизации отработанных сорбентов водоочистки / Ж.А. Свергузова, А.М. Благадырёва, С.В. Свергузова // Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов: сб. научн. статей XVII междунар. научно-практ. конф. УркГНТЦ «Энергосталь». – Т. 2. – Харьков: Райдер, 2009. – С. 565-566.

167. Бутенко Э.О. Сорбционное удаление токсичных соединений из промышленных сточных вод при помощи слоистых двойных гидроксидов / Э.О. Бутенко, А.Е. Капустин // Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов: сб. трудов XVIII Междунар. научно-практ. конф. УкрГНТЦ «Энергосталь». – Т. 2. – Харьков: «НТМТ», 2010. – 552 с.

168. Men Y. Adsorption/desorption studies on nanocrystalline alumina surfaces / Y. Men, N. Gnaser, C. Ziegler // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2003. – Vol. 357. – P. 912-916.

169. Клименко Н.А. Сочетание биорегенерации активных углей с другими методами регенерации / Н.А. Клименко, Л.А. Савчина, И.П. Козятник // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2008. – № 2. – С. 51-55.

170. Клименко Н.А. Восстановление сорбционной емкости активированного угля в процессе окислительной каталитической регенерации / Н.А. Клименко, Л.А. Савчина, И.П. Козятник // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2006. – № 2. – С. 29-35.

171. Трубникова Л.В. Локальная схема извлечения металлов с доочисткой гальванических стоков с использованием глинистого адсорбента / Л.В. Трубникова, Б.И. Байрачный, Д.Л. Донской // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2008. – № 6. – С. 47-51.

172. Соколов И.А. Пути уменьшения уровней ионизирующих излучений естественных радионуклидов строительного производства / И.А. Соколов. – Днепропетровск: ПГАСА, 2004. – 164 с.

173. Платонов А.П. Строительные материалы и экология человека: Известия вузов / А.П. Платонов // Строительство. – 1993. – № 2. – С. 39-43.

174. Сердюк В.Р. Особливості радіаційного фактора при будівництві житла в Україні / В.Р. Сердюк, І.П. Лось // Будівництво України. – 1998. – № 1. – С. 45-48.

175. ДБН В.1.4-0.01-97 Система норм та правил зниження рівня іонізуючих випромінювань природних радіонуклідів в будівництві. Основні положення. – К.: Державний комітет України у справах градобудівництва і архітектури. – 1997.

176. ДБН В.1.4-1.01-97 Система норм та правил зниження рівня іонізуючих випромінювань природних радіонуклідів в будівництві. Регламентовані радіаційні параметри. Допустимі рівні. – К.:

Державний комітет України у справах градобудівництва і архітектури. – 1997.

177. ДБН В.1.4-2.01-97 Система норм та правил зниження рівня іонізуючих випромінювань природних радіонуклідів в будівництві. Радіаційний контроль будівельних матеріалів та об'єктів будівництва. – К.: Державний комітет України у справах градобудівництва і архітектури. – 1997.

178. Нормы радиационной безопасности Украины (НРБУ-97). – К.: МОЗ, 1997. – 121 с.

179. Соколов П.Э. Исследование природной радиоактивности горных пород и влияния тепловой обработки строительных материалов на коэффициент эманирования радона: Автореферат дис. канд. техн. наук / П.Э. Соколов. – Саратов, 1997. – 19 с.

180. Радиоактивность строительных материалов: технико-экономический доклад / УкрИНТЭИ. – К., 1993. – 24 с.

181. Барановський В.В. Будівельне матеріалознавство. Радіоактивність будівельних матеріалів: конспект лекції / В.В. Барановський. – К.: КНУБА, 2002. – 16 с.

182. Радиационный фон естественных радионуклидов строительных материалов / В.П. Смирнов, С.М. Игнатов, Л.И. Уруцкоев, А.В. Чесноков // Строительные материалы. – № 4. – 1999. – С. 17-19.

183. Крисюк Э.М. Радиационный фон помещений / Э.М. Крисюк. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 120 с.

184. Горицкий А.В. Радиоактивность строительных материалов / А.В. Горицкий и др. – К.: Будівельник, 1990. – 39 с.

185. Шутенко Л.М. Міський житловий фонд: життєвий цикл і радіаційна безпека / Л.М. Шутенко. – К.: Техніка, 2002. – 251 с.

186. Коваленко Г.Д. Радиоэкология Украины: монография / Г.Д. Коваленко, К.Г. Рудя. – Киев: Издательско-полиграфический центр "Київський університет", 2001. – 167 с.

187. Определение содержания естественных радионуклидов в сырьевых материалах и керамических изделиях / М.Н. Курбацкий, В.В. Шеметов, Е.М. Курбацкая [и др.] // Строительные материалы. – 1996. – № 1. – С. 26-27.

188. Мельник Н.А. Специфические особенности минерального сырья Кольского региона для производства строительных материалов / Н.А. Мельник // Строительные материалы. – 2006. – № 4. – С. 57-60.

189. Лукутцова Н.П. Техногенные радионуклиды и строительные материалы / Н.П. Лукутцова // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2002. – № 2. – С. 18-19.
190. Лукутцова Н.П. Влияние состава бетона на содержание естественных радионуклидов / Н.П. Лукутцова // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2001. – № 12. – С. 10-12.
191. Сидорова Г.П. К вопросу о радиоактивности углей / Г.П. Сидорова. – Вестник ЧитГУ. – 2008. – № 4 (49). – С. 129-133.
192. Марей А.Н. Радиационная коммунальная гигиена / А.Н. Марей, А.С. Зыкова, М.М. Сауров. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 176 с.
193. Новиков Г.Ф. Радиометрическая разведка / Г.Ф. Новиков // Л.: Недра, 1989. – С. 407.
194. Горшков В.С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / В.С. Горшков, В.Г. Савельев, Н.Ф. Фёдоров. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.
195. Лукутцова Н.П. Радиационная безопасность строительных материалов и промышленных отходов: Препринт ИФВЭ 2000-28 / Н.П. Лукутцова и др. – Протвино, 2000. – 6 с.
196. Бент О.Й. Прогноз використання вторинної будівельної сировини / О.Й. Бент та ін. // Будівництво України. – 1994. – № 2. – С. 43-44.
197. Матвеев В.В. Радиоэкологический контроль в быту / В.В. Матвеев и др. // Наука и жизнь. – 1990. – № 5. – С. 22-25.
198. Дикань С.А. Екологічний моніторинг радону в повітрі приміщень будівельних об'єктів / С.А. Дикань, О.О. Сердюкова // Эколого-правовые и экономические аспекты техногенной безопасности регионов: Материалы V Международной научно-практической конференции при участии молодых учёных и студентов. – Харьков: ХНАДУ, 2010. – С. 149-150.
199. Кудленко В.Г. Определение эквивалентной равновесной объёмной активности радона в воздухе / В.Г. Кудленко, К.В. Лямзенко // Екологія. – Вип. 1. – 2007. – С. 43-46.
200. Лукутцова Н.П. Структурные факторы, определяющие эманирование радона из бетонов и растворов / Н.П. Лукутцова // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2003. – № 10. – С. 14-15.

201. Bruzzi L. Evaluation of gamma and alpha doses due to natural radioactivity of building materials / L. Bruzzi, R. Mele, F. Padoani // J. Radiol. Prot. – 1992. – Vol. 12, No 2. – P. 67-76.

202. Радиационная безопасность строительных материалов и промышленных отходов / Н.П. Лукутцова, О.Ю. Козлов, Г.И. Крупный и др. // Атомная энергия, 2001. – т. 90. – Вып. 4. – С. 277-284.

203. Лукутцова Н.П. Плотность потока радона с поверхности строительных материалов и конструкций / Н.П. Лукутцова // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2005. – № 3. – С. 26-27.

204. А. с. № 34221 UA. Методика визначення корисних властивостей промислових відходів з метою їх утилізації в якості технічних матеріалів / Е.Б. Хоботова, М.І. Уханьова. – Дата реєстрації 23.07.10.

205. Радиационно-гигиеническая оценка строительных материалов, используемых в гражданском строительстве СССР. – Киев, 1987. – 21 с.

206. Хоботова Э.Б. Исследование возможности применения горелых пород в строительной отрасли / Э.Б. Хоботова, М.И. Уханёва // Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов: сб. науч. статей XVII Междунар. научно-практич. конф. (1-5 июня 2009 г., г. Щёлкино, АР Крым). – Т. 2. – Харьков, 2009. – С. 459-466.

207. Хоботова Э.Б. Изучение минералогического и радионуклидного составов отвальной горелой угольной породы / Э.Б. Хоботова, М.И. Уханёва, А.В. Соколова // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут": збірник наукових праць. Тематичний випуск "Хімія, хімічна технологія та екологія". – 2009. – № 46. – Харків: НТУ "ХПІ". – С. 153-165.

208. Уханёва М.И. Химическая оценка отходов угледобычи / М.И. Уханёва, Э.Б. Хоботова // Вісник харківського національного університету: серія "Хімія", № 895. – Вип. 18 (41). – Х.: Видавництво ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2010. – С. 260-268.

209. Бокий Г.Б. Рентгеноструктурный анализ / Г.Б. Бокий, М.А. Порай-Кошиц – М.: Изд-во МГУ, 1964. – Т. 1. – 620 с.

210. JCPDS PDF-1 File // International Committee for Diffraction Data. PA, USA. – 1994.

211. Rodriguez-Carvajal J. FullProf. 98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction / J. Rodriguez-Carvajal, T. Roisnel // Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography / Newsletter. – 1998. – No. 20. – 26 p.

212. Татарский В.Б. Кристаллооптика и иммерсионный метод исследования минералов / В.Б. Татарский. – М.: Недра, 1965. – 306 с.

213. Saburi S., Kusachi I., Henmi C., Kawahara A., Henmi K., Kawada I. // Mineralogical Journal. – 1976. – Vol. 8. – P. 240-246.

214. Kroll P. Theoretical investigation of the solid state reaction of silicon nitride and silicon dioxide forming silicon oxynitride ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) under pressure / P. Kroll, M. Milko // Zeit. für Anorg. und Allgem. Chem. – 2003. – Vol. 629. – P. 1737-1750.

215. Kimata M. The structural property of synthetic gehlenite, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ / M. Kimata, N. Ii // Neues Jahrbuch for Mineralogie. – 1982. – Vol. 144. – P. 254-267.

216. Moore P.B. The crystal structure of Bredigite and the genealogy of some alkaline earth orthosilicates / P.B. Moore, T. Araki // American Mineralogist. – 1976. – Vol. 61. – P. 74-87.

217. Малиновский Ю.А. Рентгеноструктурное исследование кристаллов акерманита, легированных хромом / Ю.А. Малиновский, З.В. Панина // Кристаллография. – 1997. – Вып. 42 (6). – С. 1022-1026.

218. Yang H.-X. Crystal structure and compressibility of a two-layer polytype of pseudowollastonite (CaSiO_3) / H.-X. Yang, C.T. Prewitt // American Mineralogist. – 1999. – Vol. 84. – P. 1902-1905.

219. Уханёва М.И. Исследование возможности применения отвального доменного шлака в производстве строительных материалов / М.И. Уханёва // Бетон и железобетон в Украине. – 2009. – № 1 (47). – С. 16-23.

220. Хоботова Е.Б. Дослідження радіаційно-хімічних властивостей відвального доменного шлаку / Е.Б. Хоботова, М.І. Уханьова, Ю.С. Калмыкова // Экология и промышленность. – 2009. – №3. – С. 49-55.

221. Хоботова Э.Б. Исследование радиоактивных свойств доменного шлака / Э.Б. Хоботова, М.И. Уханёва, В.Н. Баумер, Ю.С. Калмыкова // Наукові праці ДонНТУ. Сер. Хімія і хім. технологія. – Донецьк, 2009. – Вип. 13. – С. 118-127.

222. Уханёва М.И. Минералогические характеристики отвального доменного шлака как компонента строительных материалов /

М.И. Уханёва, Э.Б. Хоботова // Эффективные материалы, технологии, машины и оборудование для строительства и эксплуатации современных транспортных сооружений: сб. докл. Междунар. науч.-практич. конф. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2009. – С. 403-412.

223. Уханёва М.И. Минералогия отвального доменного шлака и возможности его использования в строительстве / М.И. Уханёва, Э.Б. Хоботова, В.Н. Баумер // Проблеми охорони навколишнього природного середовища та екологічної безпеки: зб. наук. праць. – Випуск XXXII. – Харків: Видавничий дім "Райдер", 2010. – С. 217-233.

224. Перепелицын В.А. Основы технической минералогии и петрографии / В.А. Перепелицын. – М.: Недра, 1987. – 255 с.

225. Bruno E. Crystal structures of Ca-rich Clinopyroxenes on the $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ join / E. Bruno, S. Carbonin, G. Molin // TMRM. Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen. – 1982. – Vol. 29. – P. 223-240.

226. Joswig W. Neutron-diffraction study on the orientation of hydroxyl groups in margarite / W. Joswig, Y. Takeuchi, H. Fuess // American Mineralogist. – 1975. – Vol. 60. – P. 1023-1029.

227. Downs R.T. The high-pressure crystal chemistry of low albite and the origin of the pressure dependency of Al-Si ordering / R.T. Downs, R.M. Hazen, L.W. Finger // American Mineralogist. – 1994. – Vol. 79. – P. 1042-1052.

228. Gualtieri A.F. Accuracy of XRPD QPA using the combined Rietveld-RIR method / A.F. Gualtieri // Journal of Applied Crystallography. – 2000. – Vol. 33. – P. 267-278.

229. Лапин В.В. Петрография металлургических и топливных шлаков / В.В. Лапин // Труды ин-та геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии. – Вып. 2. – М.: Изд-во АН СССР, 1956. – 296 с.

230. Crystal structural changes in titanite along the join (Ti O)-(Al F) / U. Troitzsch, D.J. Ellis, J. Thompson, J. Fitz-Gerald // European Journal of Mineralogy. – 1999. – Vol. 11. – P. 955-965.

231. Горощенко Я.Г. Химия титана / Я.Г. Горощенко. – Киев: Наукова думка, 1970. – Часть 1. – С. 26.

232. Shoemaker B. Crystal structure and superstructure of the k phase, $Mn_{77}Fe_4Si_{19}$ / B. Shoemaker, D. Shoemaker // *Acta Crystallogr.* – 1977. – Vol. 33. – P. 743-754.

233. Thermal expansion and crystal structure of cementite, Fe_3C , between 4 and 600 K determined by time-of-flight neutron powder diffraction / I.G. Wood, L. Vocadlo, K.S. Knight et al. // *Journal of Applied Crystallography.* – 2004. – Vol. 37. – P. 82-90.

234. On the phase relations and structural and magnetic properties of the stable manganese carbides $Mn_{23}C_6$, Mn_5C_2 and Mn_7C_3 / P. Karen, H. Fjellvag, A. Kjekshus, A.F. Andresen // *Acta Chemica Scandinavica.* – 1991. – Vol. 45. – P. 549-557.

235. Structure de Mn_5SiC / P. Spinat, R. Fruchart, M. Kabbani, P. Herpin // *Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie.* – 1970. – Vol. 93. – P. 171-184.

236. Keller-Besrest F. Structural aspects of the alpha transition in stoichiometric FeS: identification of the high-temperature phase / F. Keller-Besrest, G. Collin // *Journal of Solid State Chemistry.* – 1990. – Vol. 84. – P. 194-210.

237. Лазаренко Е.К. Курс минералогии / Е.К. Лазаренко. – К.: Гос. изд-во технич. лит-ры Украины, 1951. – 687 с.

238. Hegmon R.R. The polishing resistance of selected slag aggregates / R.R. Hegmon, P.F. Ryan // *National Slag Assotiation. Rep.* – 2009. – No. S37. – 10 p.

239. Хоботова Э.Б. Радиационно-химическая оценка золошлаковых отходов / Э.Б. Хоботова, М.И. Уханёва // *Человек – Природа – Общество: теория и практика безопасности жизнедеятельности, экологии и валеологии.* – Выпуск 3. – Симферополь: КРП "Издательство "Крымучпедгиз", 2010. – С. 56-60.

240. Уханёва М.И. Исследование радиационно-химических свойств золошлаковых отходов / М.И. Уханёва // *Казантип-ЭКО-2010. Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов: сб. трудов XVIII Междунар. науч.-практич. конф. (7-11 июня 2010 г., г. Щёлкино, АР Крым): в 2 т.* – Т. 2. – Харьков: "НТМТ", 2010. – С. 482-491.

241. Уханьова М.І. Радіаційно-хімічна оцінка золошлакових відходів як сировини для виробництва будівельних матеріалів / М.І. Уханьова // *Енерготехнологии и ресурсосбережение.* – 2010. – № 4. – С. 45-53.

242. Кокубу М. Зола и зольные цементы / М. Кокубу, Д. Ямада // VI Международный конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1974. – 234 с.
243. Curry N.A. Crystal structure of brushite, calcium hydrogen orthophosphate dihydrate: A neutron-diffraction investigation / N.A. Curry, D.W. Jones // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*. – 1971. – Vol. 1971. – P. 3725-3729.
244. Распределение электронной плотности в гематите, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, по прецизионным рентгенодифракционным данным / М.Ю. Антипин, В.Г. Цирельсон, М.П. Флюгге и др. // Докл. АН СССР. – 1985. – № 281. – С. 854-857.
245. Уханёва М.И. Изучение возможности применения отходов угледобычи в производстве строительных материалов / М.И. Уханёва, Э.Б. Хоботова // Проблемы екології: загальнодержавний науково-технічний журнал. – 1-2'2009. – Донецьк: ВНЗ ДонНТУ, 2009. – С. 20-27.
246. Joswig W. Refinement of a one-layer triclinic chlorite / W. Joswig, H. Fuess // *Clays and Clay Minerals*. – 1990. – Vol. 38 (2). – P. 216-218.
247. Brigatti M.F. Crystal chemistry of Mg-, Fe-bearing muscovites – 2M1 / M.F. Brigatti, P. Frigieri, L. Poppi // *American Mineralogist*. – 1998. – Vol. 83. – P. 775-785.
248. Boeyens J.C.A. Redetermination of the crystal structure of calcium sulphate dihydrate, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / J.C.A. Boeyens, V.V.H. Ichharam // *Zeitschrift für Kristallographie – New Crystal Structures*. – 2002. – Vol. 217. – P. 9-10.
249. Бутт Ю.М. Портландцементный клинкер / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев – М.: Стройиздат, 1967. – 303 с.
250. Миловский А.В. Минералогия и петрография / А.В. Миловский. – М.: Недра, 1985. – 432 с.
251. Булах А.Г. Минералогия с основами кристаллографии / А.Г. Булах. – М.: Недра, 1989. – 351 с.
252. Хоботова Е.Б. Радіаційно-хімічна оцінка відходів вуглевидобування / Е.Б. Хоботова, М.І. Уханьова, В.М. Баумер // Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Сер. Екологія. – № 849. – Харків: Видавництво ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2009. – С. 100-110.

253. Уханёва М.И. Перспективы утилизации отходов угледобычи / Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов: сб. науч. трудов XVIII междунар. научно-технич. конф. (7-11 июня 2010 г., г. Бердянск). – Х.: УкрВОДГЕО, 2010. – С. 73-80.

254. Энциклопедия неорганических материалов. – Т. 2. – К.: Гл. ред. Укр. сов. энциклопедии, 1977. – 813 с.

255. Дир У.А. Породообразующие минералы / У.А. Дир, Р.А. Хауи, Д. Зусман. – Т. 3. – М.: Мир, 1966. – 317 с.

256. Гоулдстейн Д. Практическая растровая микроскопия / Д. Гоулдстейн, Х. Яковиц. – М.: Мир, 1978. – С. 352-398.

257. Электронно-зондовый микроанализ / под ред. И.Б. Боровского. – М.: Мир, 1974. – С. 191-205.

258. Хоботова Е.Б. Дослідження радіаційно-хімічних властивостей відвального доменного шлаку / Е.Б. Хоботова, М.І. Уханьова, Ю.С. Калмикова // Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов: сб. науч. статей XVII Междунар. научно-практич. конф. (1-5 июня 2009 г., г. Щёлкино, АР Крым). – Т. 2. – Харьков, 2009. – С. 467-475.

259. Сермягина К.Н. Получение гранулированного вермикулита, используемого в качестве сорбента / К.Н. Сермягина, А.Д. Караван, А.Н. Маслова // Природные и техногенные силикаты для производства строительных технических материалов. – Л.: Наука, 1977. – С. 159-168.

260. Jahanshahi S. Recent developments in physico-chemical characterization and modeling of ferroalloys slag systems / S. Jahanshahi, S. Sun, L. Zhang // The Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy. – 2004. – No 10. – P. 529-540.

261. Cast blocks of ferroalloy production slags / V.V. Vagin, V.V. Ermakov, V.V. Kileso, V.A. Nevedomskii // All-Union Scientific-Research Institute for Mechanization in Ferrous Metallurgy. Nikopol' Ferroalloy Plant. – 1984. – No 8. – P. 29-30.

262. Перцов Л.А. Ионизирующие излучения биосферы / Л.А. Перцов – М.: Атомиздат, 1973. – 288 с.

263. Кужварт М. Неметаллические полезные ископаемые / М. Кужварт. – М.: Мир, 1986. – 427 с.

264. Минералогическая энциклопедия / под ред. К. Фрея. – Л.: Недра, 1985. – 511 с.

265. ДСанПіН «Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання» від 12.05.2010.

266. ГОСТ 28-74-82. Вода питьевая. – М.: Издательство стандартов, 1982.

267. Справочник по производству цемента / под ред. Холина И.И. – М.: Госстройиздат, 1963. – 851 с.

268. Тейлор Х. Химия цемента / Х. Тейлор. – М.: Мир, 1996. – 560 с.

269. ГОСТ 3476-74. Шлаки доменные и электротермофосфорные гранулированные для производства цементов. – М.: Издательство стандартов, 1988.

270. Физическая химия силикатов / А.А. Пащенко [и др.]; под ред. Пащенко А.А. – М.: Высш. шк., 1986. – 368 с.

271. 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.

272. Гладких К.В. Изделия из ячеистых бетонов на основе шлаков и зол / К.В. Гладких. – М.: Стройиздат, 1976. – 255 с.

273. Хоботова Э.Б. Изучение возможности применения отходов угледобычи в стройиндустрии / Э.Б. Хоботова, М.И. Уханёва // Сотрудничество для решения проблемы отходов: Матер. VII Международ. конф. (7-8 апреля 2010 г., г. Харьков, Украина). – Х., 2010. – С. 44-47.

274. Горбачев Д.Е. О взаимодействии пылевидных зол ТЭЦ с известью и гипсом / Д.Е. Горбачев // Исследования. Бетоны и растворы: сб. – М.: Госстройиздат, 1957. – 119 с.

275. Бутт Ю.М. Шлаковые цементы без добавок – возбудителей твердения / Ю.М. Бутт, Е.Л. Горбаковская, Л.Д. Вайсфельд // Сб. трудов РОСНИИМС № 3. – М.: Промстройиздат, 1953. – 189 с.

276. Хоботова Э.Б. Изучение условий активации шлакового сорбента / Э.Б. Хоботова, И.В. Грайворонская, В.В. Даценко, В.Н. Баумер // Вісник Дон. нац. ун-тету. Сер. А: Природничі науки. – 2009. – Вип. 2. – С. 400-406.

277. Грайворонская И.В. Выявление сорбционных свойств ферросплавных шлаков в зависимости от их структуры и состава /

И.В. Грайворонская // Экология и промышленность. – 2010. – № 3. – С. 46-52.

278. Федосеев В.А. Направления промышленного использования металлургических шлаков предприятий цветной металлургии Мурманской области / В.А. Федосеев, Н.А. Искрицкий, А.И. Полуэктов // Минеральное сырье и отходы промышленности для производства строительных и технических материалов. – Л.: Наука, 1982. – С. 121-126.

279. Хоботова Э.Б. Исследование сорбционных свойств шлаков ферроникелевого производства / Э.Б. Хоботова, И.В. Грайворонская, В.В. Даценко, В.Н. Баумер // Экология и промышленность. – 2009. – № 4. – С. 68-72.

280. Грайворонская И.В. Повышение эффективности сорбционной активности ферроникелевых шлаков / И.В. Грайворонская, Э.Б. Хоботова, В.В. Даценко и др. // Вісник Харк. нац. ун-тету. – 2010. – № 895. Хімія. – Вип. 18 (41). – С. 256-259.

281. Грайворонская И.В. Ферросплавные шлаки как сорбенты при очистке сточных вод / И.В. Грайворонская // Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов: сб. науч. трудов XVIII междунар. научно-технич. конф. (7-11 июня 2010 г., г. Бердянск). – Х.: УкрВОДГЕО, 2010. – С. 228-236.

282. О влиянии состояния поверхности слоистых алюмосиликатов на сорбцию органических веществ из растворов / В.П. Маковчук, К.Н. Сермягина, А.Д. Караван и др. // Природные и техногенные силикаты для производства строительных технических материалов. – Л.: Наука, 1977. – С. 150-159.

283. Хоботова Э.Б. Исследование сорбционных характеристик шлаков производства ферроникеля / Э.Б. Хоботова, И.В. Грайворонская, В.В. Даценко, В.Н. Баумер // Проблеми охорони навколишнього природного середовища та екол. безпеки: зб. наук. праць / Укр. НДІЕП. – Х.: ВД «Райдер». – 2010. – Вип. XXXII. – С. 211-217.

284. Сермягина К.Н. Получение гранулированного вермикулита, используемого в качестве сорбента / К.Н. Сермягина, А.Д. Караван, А.Н. Маслова // Природные и техногенные силикаты для производства строительных технических материалов. – Л.: Наука, 1977. – С. 159-168.

285. Латыпова М.М. Исследование возможности использования СВЧ-модифицированной глины для очистки окрашенных сточных вод / М.М. Латыпова, Л.М. Смоленская, Е.А. Пендюрин // Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов: сб. научн. статей XVII междунар. научно-практ. конф. – Харьков, 2009. – Т. 2. – С. 350-352.

286. Хоботова Э.Б. Кинетические характеристики процесса сорбции на шлаковом сорбенте / Э.Б. Хоботова, И.В. Грайворонская, В.В. Даценко, О.И. Юрченко // Вісник нац. техн. ун-тету «ХПІ». – 2010. – № 52. – С. 36-45.

287. Грайворонская И. Повышение эффективности адсорбции – повышение экологической безопасности производственных процессов // И. Грайворонская, Э. Хоботова, В. Даценко и др. // Вісник Харк. нац. ун-тету ім. В.Н. Каразіна. Х., 2011. – № 944, вип. 6. – С. 98-103.

288. Хоботова Э.Б. Изучение сорбции красителей диопсидовым шлаком в зависимости от кислотности жидкой фазы / Э.Б. Хоботова, И.В. Грайворонская // КАЗАНТИП-ЭКО-2011. Инновационные пути решения актуальных проблем базовых отраслей экологии, энерго- и ресурсосбережения: сб. трудов XIX Междунар. научно-практ. конф., 6-10 июня 2011г., г. Щелкино АР Крым: в 3 т. Т. 2 / Укр ГНТЦ «Энергосталь». – Х.: НТМТ, 2011. – С. 323-332.

289. Щербицкий Б.В. Интенсификация производства строительных материалов и рациональное природопользование / Б.В. Щербицкий, В.Г. Сахаев, В.А. Ященко. – К.: Будівельник, 1990. – 135 с.

290. Уханёва М.И. Комплексное вяжущее с использованием горелой породы / М.И. Уханёва, Э.Б. Хоботова, С.Н. Толмачёв // Збірник наукових праць ВАТ "УкрНДІВогнетривів імені А.С. Бережного". – № 110. – Харків: Каравела, 2010. – С. 524-530.

291. Патент UA 56391 U, МПК C04B 28/00 (2011.01). Комплексне в'яжуче з використанням відходів вуглевидобутку / Е.Б. Хоботова, С.М. Толмачов, М.І. Уханьова, А.О. Грек; власник ХНАДУ. – Заявка U 2010 08552 від 08.07.2010; опубл. 10.01.2011; Бюл. № 1.

292. Хоботова Э.Б. Утилизация отходов угледобычи в качестве сырья цементного производства / Э.Б. Хоботова, М.И. Уханёва // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури: зб. наук. праць. – Випуск 2011-1 (87). – Сучасні будівельні матеріали. – Макіївка: ДонНАБА, 2011. – С. 85-90.

293. Уханёва М.И. Перспективы утилизации отходов угледобычи в цементной промышленности / М.И. Уханёва // Человек – Природа – Общество: теория и практика безопасности жизнедеятельности, экологии и валеологии. – Выпуск 4. – Симферополь: НИЦ КИПУ, 2011. – С. 43-45.

294. Бутт Ю.М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов: учебное пособие / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1973. – 499 с.

295. Хоботова Э.Б. Отходы угледобычи – вторичное сырьё производства цемента / Э.Б. Хоботова, М.И. Уханёва, Е.А. Федоренко // Человек – Природа – Общество: теория и практика безопасности жизнедеятельности, экологии и валеологии. – Выпуск 4. – Симферополь: НИЦ КИПУ, 2011. – С. 46-48.

296. Эффективность использования промышленных отходов в строительстве / под ред. Я.А. Рекитара. – М.: Стройиздат, 1975. – 184 с.

297. Тарасюк Г.М. Управління проектами: навч. посіб. [3-е вид.] / Г.М. Тарасюк. – К.: Каравела, 2009. – 320 с.

298. А. с. UA 25749. Методика розрахунку максимального вмісту шлакових відходів у багатокомпонентних будівельних матеріалах за умови дотримання легеневої дози опромінення радоном на допустимому рівні / Е.Б. Хоботова, М.І. Уханьова, Ю.С. Калмикова (Україна). – Дата реєстрації 17.09.2008.

299. А. с. UA 33172. Методика розрахунку кратності повітрообміну в приміщенні за умови забезпечення радонової безпеки / Е.Б. Хоботова, М.І. Уханьова, А.В. Соколова (Україна). – Дата реєстрації 11.05.2010.

300. А. с. UA 29923. Методика моделювання радіаційного фону в приміщеннях / Е.Б. Хоботова, М.І. Уханьова (Україна). – Дата реєстрації 17.08.2009.

301. Вредные химические вещества. Радиоактивные вещества: справ. изд. / В.А. Баженов, Л.А. Булдаков, И.Я. Василенко [и др.]; под ред. В.А. Филова [и др.]. – Л.: Химия, 1990. – 464 с.

302. Хоботова Е.Б. Формування радіаційного фону в приміщеннях / Е.Б. Хоботова, М.І. Уханьова // Вісник національного університету "Львівська політехніка". – № 677. – Теплоенергетика. Інженерія доквілля. Автоматизація. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2010. – С. 71-78.

303. Гурский Д. Вычисления в MATHCARD 12 / Д. Гурский, Е. Турбина. – М.: Питер, 2006. – 544 с.

304. Жидецкий В.Ц. Основы охраны труда: учебник / В.Ц. Жидецкий, В.С. Джигирей, А.В. Мельников. – Изд. 2-е, дополненное. – Львов: Афиша, 2000. – 351 с.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 3 |
| 1 ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ НАКОПЛЕНИЯ И УТИЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ | 5 |
| 1.1 Влияние промышленных отходов на окружающую среду. | 5 |
| 1.2 Характеристика доменных шлаков как техногенного сырья | 9 |
| 1.3 Химико-минералогический состав и области применения топливных зол и шлаков | 15 |
| 1.4 Отходы угледобычи как техногенные материалы | 20 |
| 1.5 Использование природных и техногенных сорбентов для очистки промышленных сточных вод | 25 |
| 1.5.1 Использование отходов производства в сорбционных технологиях очистки отработанных технологических растворов от неорганических примесей | 26 |
| 1.5.2 Сорбция органических соединений сорбентами искусственного происхождения | 34 |
| 1.5.3 Методы переработки, утилизации и регенерации отработанных сорбентов | 39 |
| 1.6 Радиационные характеристики компонентов техногенно измененной среды | 42 |
| 1.6.1 Нормирование радиоактивности строительных материалов | 43 |
| 1.6.2 Естественные радионуклиды в строительных материалах | 44 |
| 1.6.3 Отходы промышленности как антропогенные источники радионуклидов в строительных материалах | 45 |
| 1.6.4 Радоновая опасность техногенного сырья | 48 |
| 1.7 Выводы | 52 |
| 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА, СОРБЦИОННЫХ И ГИДРАВЛИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ | 53 |
| 2.1 Обоснование выбора направления, объекта и предмета исследований | 53 |
| 2.2 Обоснование экспериментальных методов исследования.. | 54 |

| | |
|---|----|
| 2.3 Результаты анализа минералогического состава образцов промышленных отходов | 55 |
| 2.3.1 Гранулометрические фракции исследованных промышленных отходов | 55 |
| 2.3.2 Методы изучения состава кристаллической компоненты шлака | 56 |
| 2.3.3 Результаты рентгенофазового анализа образцов отвального доменного шлака ОАО «Запорожсталь» | 57 |
| 2.3.4 Результаты петрографического исследования образцов отвального доменного шлака ОАО «Запорожсталь» | 58 |
| 2.3.5 Результаты рентгенофазового анализа образцов шлаков производства ферросплавов | 62 |
| 2.3.6 Петрографическое и химическое спектральное исследование образцов шлака ПФНК производства сплава FeNi... | 68 |
| 2.3.7 Результаты рентгенофазового анализа образцов золошлаковых отходов | 70 |
| 2.3.8 Результаты петрографического исследования образцов золошлаковых отходов | 72 |
| 2.3.9 Результаты рентгенофазового анализа образцов отходов угледобычи | 76 |
| 2.3.10 Результаты дериватографического анализа породы террикона шахты «Хмельницкая» | 80 |
| 2.4 Результаты исследования химического элементного состава образцов промышленных отходов и морфологии поверхности частиц | 82 |
| 2.4.1 Электронно-зондовый микроанализ | 82 |
| 2.4.2 Результаты электронно-зондового исследования образцов отвального доменного шлака ОАО «Запорожсталь» | 82 |
| 2.4.3 Расчёт массовой доли кристаллического и аморфного состояний отвального доменного шлака ОАО «Запорожсталь» | 84 |
| 2.4.4 Результаты электронно-зондового микроанализа образцов шлаков производства ферросплавов | 86 |
| 2.4.5 Расчёт массовой доли кристаллического и аморфного состояний шлака ПФНК | 89 |
| 2.4.6 Результаты электронно-зондового исследования образцов золошлаковых отходов | 90 |

| | |
|---|------------|
| 2.4.7 Результаты электронно-зондового исследования образцов пород угольных терриконов | 94 |
| 2.5 Результаты гамма-спектрометрического анализа | 98 |
| 2.5.1 Гамма-спектрометрический метод исследования | 98 |
| 2.5.2 Радионуклидный состав промышленных отходов | 99 |
| 2.5.3 Результаты гамма-спектрометрического анализа отвального доменного шлака ОАО «Запорожсталь» | 101 |
| 2.5.4 Результаты гамма-спектрометрического анализа шлаков производства ферросплавов | 103 |
| 2.5.5 Радионуклидный состав топливных золошлаков | 104 |
| 2.5.6 Радионуклидный состав отвальных пород терриконов | 104 |
| 2.6 Присутствие примесей в шлаке ПФНК производства сплава FeNi | 109 |
| 2.7 Определение кислотности поверхностных слоев шлаковых частиц | 110 |
| 2.8 Методы определения гидравлической и адсорбционной активности техногенных материалов | 111 |
| 2.9 Выводы | 112 |
| 3 ОБОСНОВАНИЕ ФАКТОРОВ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ | 114 |
| 3.1 Оксидный состав и характеристика гидравлических свойств отвального доменного шлака ОАО «Запорожсталь» | 115 |
| 3.1.1 Соответствие фракций отвального доменного шлака ОАО «Запорожсталь» требованиям, предъявляемым к сырьевым компонентам производства цементного клинкера | 116 |
| 3.1.2 Оценка гидравлических свойств фракций отвального доменного шлака ОАО «Запорожсталь» с целью их использования в производстве шлакопортландцемента | 119 |
| 3.2 Оксидный состав и характеристика золошлаковых отходов по системе модулей и по наличию гидравлических свойств | 122 |
| 3.3 Оксидный состав и характеристика отходов угледобычи по системе модулей и наличию гидравлических свойств | 124 |
| 3.3.1 Оксидный состав и характеристика гидравлических свойств горелых пород шахты «Ольховатская» | 124 |

| | |
|---|------------|
| 3.3.2 Оксидный состав и характеристика гидравлических свойств негорелых пород угледобычи | 126 |
| 3.3.3 Петрографическое исследование гидравлических свойств спеченных образцов отвальных пород угледобычи | 127 |
| 3.3.4 Оценка гидравлической активности отходов угледобычи | 131 |
| 3.4 Выводы | 135 |
| 4 СОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ШЛАКОМ НА ОСНОВЕ ДИОПСИДА | 137 |
| 4.1 Оптимизация условий активации шлаков производства ферросплавов | 137 |
| 4.2 Процессы десорбции из шлаков поглощенных сорбатов... | 146 |
| 4.3 Кинетические характеристики процесса сорбции шлаковым сорбентом | 148 |
| 4.4 Эффективность адсорбции органических красителей шлаком на основе диопсида | 153 |
| 4.5 Выводы | 156 |
| 5 РАЗРАБОТКА РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ | 157 |
| 5.1 Способ изготовления радиационно безопасного шлакопортландцемента с использованием отвального доменного шлака | 157 |
| 5.2 Комплексное вяжущее, включающее горелую породу терриконов | 160 |
| 5.3 Утилизация негорелых пород терриконов в качестве глинистого сырья цементного производства | 162 |
| 5.3.1. Оксидный состав портландцементного клинкера с использованием отходов угледобычи | 162 |
| 5.3.2. Минералогический состав портландцементного клинкера с использованием отходов угледобычи | 166 |
| 5.3.3. Особенности кристаллизации минералов клинкера, образующихся из сырьевых смесей с включением отходов производства | 168 |
| 5.3.4 Физико-механические свойства цементного клинкера | 170 |
| 5.4 Экономическая эффективность утилизации отходов угледобычи в цементной отрасли | 171 |
| 5.5 Выводы | 177 |

| | |
|---|-----|
| 6 ОБЕСПЕЧЕНИЕ РАДИАЦИОННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОЙМАТЕРИАЛОВ | 178 |
| 6.1 Обеспечение радоновой безопасности в помещениях, изготовленных из строительных материалов с включением техногенного сырья | 179 |
| 6.1.1. Максимальное содержание шлаковых отходов в многокомпонентных строительных материалах при условии соблюдения лёгочной дозы облучения радоном на допустимом уровне | 180 |
| 6.1.2. Расчет кратности воздухообмена в помещении при условии обеспечения радоновой безопасности | 182 |
| 6.2 Методика моделирования радиационного фона в помещениях | 186 |
| 6.3 Выводы | 193 |
| ВЫВОДЫ | 194 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ А | 197 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 222 |

Наукове видання

ХОБОТОВА Еліна Борисівна
УХАНЬОВА Марина Іванівна
ГРАЙВОРОНСЬКА Іна Валерієвна
КАЛМИКОВА Юлія Сергіївна

РАДІАЦІЙНО-ХІМІЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ВИКОРИСТАННЯ
ТВЕРДИХ ПРОМИСЛОВИХ ВІДХОДІВ В ЯКОСТІ ТЕХНІЧНИХ
МАТЕРІАЛІВ

(російською мовою)

Відповідальний за випуск *В. В. Даценко*

В авторській редакції

Технічний редактор _____

Комп'ютерна верстка _____

Підписано до друку Формат 60×84 1/16. Папір офсетний.
Гарнітура Times New Roman Cug. Віддруковано на різнографі.
Ум. друк. арк. **11,77**. Обл.-вид. арк. **5**.
Зам. № . Тираж прим. Ціна договірна.

ВИДАВНИЦТВО

Харківського національного автомобільно-дорожнього університету

**Видавництво ХНАДУ, 61002, Харків-МСП, вул. Петровського, 25.
Тел. /факс: (057)700-38-64; 707-37-03, e-mail: rio@khadi.kharkov.ua**

*Свідоцтво Державного комітету інформаційної політики, телебачення та
радіомовлення України про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного
реєстру видавців, виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції, серія
№ ДК №897 від 17.04 2002 р.*