

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВІДВАЛЬНИХ ДОМЕННИХ ШЛАКІВ ЯК СИРОВИНИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА В'ЯЖУЧИХ РЕЧОВИН

Хоботова Е. Б.¹, Ігнатенко М. І.¹, Калюжна Ю. С.², Ларін В. І.³

¹ Харківський національний автомобільно-дорожній університет,

² Харківський гідрометеорологічний технікум Одеського державного екологічного університету, ³ Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Анотація. Обґрунтовано ресурсну цінність відвального доменного шлаку «Запоріжсталь». Рентгенофазовий аналіз виявив такі мінерали: ранкініт, кварц, теленіт, бредигіт, окерманіт, псевдолостоніт. Розрахований 50-ти % масовий вклад склоподібного компонента. Визначено III клас небезпеки шлаку. Гамма-спектрометричним методом визначено перший клас радіаційної небезпеки. Відвальний доменний шлак «Запоріжсталь» можна рекомендувати для виробництва портландцементу і шлакопортландцементу.

Ключові слова: відвальний доменний шлак, хімічний склад, аморфна фаза, природні радіонукліди, клас небезпеки.

Вступ

Значна кількість шлаків утворюється в вигляді відходів або побічних продуктів у металургійній промисловості. Із розвитком індустріалізації доступна земля для засипання великих обсягів металургійних шлаків скорочується. Металургійні шлаки характеризуються досить високою концентрацією цінних металів і мінералів. Однак на сьогодні більшість промислових шлаків накопичуються, а не використовуються з урахуванням всіх їх корисних якостей. А такий підхід може призвести до суттєвої економічної вигоди, економії ресурсів, енергозбереження та скорочення обсягів відвалів в металургії. До шлаків застосовують такі механічні та фізико-хімічні методи оброблення: подрібнення, гідроциклонне оброблення, магнітну сепарацію, флотацию, вилуговування та випалювання [1]. Найбільш економічний та ефективний варіант скорочення металургійних відходів полягає в процесі рециклінгування, що значно зменшує викиди CO₂, характерні для шлаків [2]. Перетворення шлаків з однієї форми в іншу для повторного використання на одному і тому ж виробничому об'єкті або на різних промислових механізмах дуже важливо не тільки для збереження металів і мінеральних ресурсів, але і для захисту навколишнього середовища.

Аналіз публікацій

В останні роки екологічний аспект управління промисловими відходами став імперативом. Технології, що реалізують концепцію промислової екології, з'являються на ринку

тільки в тому випадку, якщо наявні їх екологічні та економічні вигоди. Металургійні шлаки з різних металургійних процесів використовуються залежно від характеристик шлаку. Використання металургійних шлаків в будівельній індустрії збільшується, оскільки виснажуються природні ресурси. Найчастіше в будівництві застосовують шлаки виробництва чавуну і сталі. Зміна властивостей будівельних матеріалів на основі шлаку варіюється, якщо шлак отриманий під час здійснення різних технологічних процесів. Необхідною умовою використання шлаків є попереднє вивчення їх фізико-хімічних і механічних властивостей. Авторами роботи [3] з вивчення шлаків, які використовуються в будівництві, вивчені такі властивості: гідратація, реактивність, гідравлічна активність, рН, вміст скла, мікроструктура. У роботі [4] наводиться можливість використання шлаків виробництва неіржавкої сталі як блокової кладки (цегла) після попередньої карбонізації та термо-лужної активації. Відвальні доменні шлаки як побічний продукт вторинного рафінування сталі запропоновано використовувати [5] як в'язучу речовину будівельних розчинів під час замінювання гідравлічного вапна. Основні шлаки киснево-конвертерного процесу рекомендують [6] як в'язучу речовину в шлаково-бітумних сумішах. Негативним фактором у цьому випадку є низький вміст мінералів C₃S і C₂S в шлаку, що робить його поганою гідравлічною в'язальною речовиною.

Трьома основними напрямками використання шлаків у виробництві в'язучих мате-

ріалів є часткова заміна портландцементу, тобто створення шлакопортландцементу (ШПЦ), розроблення нових видів шлако-лужних в'язучих речовин (ШЛВ) та використання шлаків як сировини під час виробництва портландцементу (ПЦ). В останньому випадку мінерали шлаків розпадаються за умов високотемпературного випалення, а з отриманих оксидів утворюються нові мінерали, характерні для ПЦ.

У роботах [7–10] розглянуті варіанти використання металургійних шлаків в ШПЦ, впровадження яких у виробництво зменшить потребу в ПЦ, значно скоротивши кількість забруднень і проклавши шлях до більш чистих і економічних будівельних матеріалів. Дослідження [10] довело, що розвиток напружень в шлакопортландбетонах на ранніх стадіях твердіння пов'язано з низьким значенням сукупностей MgO/Al_2O_3 в гранульованому доменному шлаку. У роботах [11–15] проаналізовано вплив температури, складу шлаку, умов гідратації і активації на властивості ШПЦ. Дозування шлаку до 70 % у в'язуче сприяє активному набору бетоном міцності на стискання та вигинання, особливо на пізніх стадіях дозрівання. Крім того, шлак активує гідратацію клінкерних мінералів [15].

Іншим напрямком використання доменного шлаку в виробництві будівельних матеріалів є створення ШЛВ. Авторами роботи [16] визначені високі значення міцності на стискання та розтягування для композиції: 50 % відвального доменного шлаку, 50 % гранульованого доменного шлаку і 18 % рідкого скла як активатора твердіння. Також показано [17, 18], що малоактивні доменні шлаки і шлаки іншого походження з невисокою гідравлічної активністю можуть використовуватися для виробництва ШЛВ. Перевагами такого використання шлаків є практично повне зв'язування важких металів шлаків різними лужними агентами з припиненням їх міграції до навколишнього середовища.

Додавання шлаку виробництва сталі в сировинне борошно не впливає на мінералогічні характеристики виробленого ПЦ. Продукти гідратації досліджували за допомогою рентгеноструктурного аналізу послідовно протягом 90 днів [19].

Суперечливим залишається питання про повноту попередньо отриманої наукової інформації, що характеризує технічно корисні властивості та хімічний склад шлаків, тобто послідовність вивчення шлаків певними нау-

ковими методиками. Різні типи сталевого шлаку, що утворюється в процесі виплавки сталі в кисневих та електродугових печах і під час рафінування, запропоновано [20] досліджувати методами рентгеноструктурного аналізу і сканувальної електронної мікроскопії. Існують також інші підходи до аналізу хімічних і мінеральних компонентів конвертерного сталевого шлаку, а саме: електронна мікроскопія, аналіз енергетичного спектра, рентгеноструктурний аналіз [21]. Хімічний і мінеральний склад сталевого шлаку, що зберігається в зонах утилізації, був визначений методами елементарної хімії, рентгенівської дифракції, термічного аналізу, сканувальної електронної мікроскопії та ІЧ-Фур'є-спектроскопії [22].

Нами запропонована методика [23] визначення ресурсної цінності промислових відходів з метою їх утилізації як технічних матеріалів, що оптимізує послідовність досліджень, підвищує їх ефективність і повноту виявлення необхідних властивостей відходів. Вибір методів дослідження заснований на необхідності вивчення мінерального, елементного, оксидного і радіонуклідного складів промислових відходів, структури їх поверхні, сорбційної і гідравлічної активності. Використано такі методи дослідження: рентгенофазовий, гама-спектрометричний, петрографічний аналіз та електронно-зондовий мікроаналіз.

Мета і постановка завдання

Мета досліджень – на основі вибраних експериментальних методів обґрунтувати ресурсну цінність відвального доменного шлаку ПАТ «Запоріжсталь».

Методика досліджень

Проби шлаку відбирали відповідно до правил, викладених в рекомендаціях [24]. Розсіювання на гранулометричні фракції здійснювали за допомогою набору сит. Виділено такі фракції, мм: >20, 10–20, 5–10, 2,5–5, 1,25–2,5, 0,63–1,25, <0,63.

Мінеральний склад кристалічної компоненти шлаку визначений за допомогою рентгенофазового аналізу [25], зробленого на порошковому дифрактометрі Siemens D500 в мідному випромінюванні з графітовим монохроматором. Повнопрофільні дифрактограми виміряні в інтервалі кутів $5^\circ < 2\theta < (110-120^\circ)$. Первинний пошук фаз здійснено за картотекою PDF-1 [26], після чого проведено

розрахунок рентгенограм за методом Ритвельда з використанням програми FullProf [27].

Петрографічне дослідження кристалічної та аморфної компонент відвального доменного шлаку здійснювали за допомогою мікроскопа МІН-8 і Nu-2E в світлі в імерсійних препаратах і прозорих шліфах.

Елементний склад техногенної сировини та морфологія поверхні частинок визначені за допомогою методу електронно-зондового мікроаналізу (EPMA) на сканувальному електронному мікроскопі JSM-6390 LV з системою мікрорентгеновського аналізу INCA. Локальність цього аналізу за глибиною становила приблизно 5 мкм. Відхилення у визначенні масових часток елементів становили 1,5–8,5 %.

Гамма-спектрометричний аналіз шлаку здійснено за допомогою сцинтиляційного гамма-спектрометра СЕГ-001 "АКП-С".

Визначення кислотності поверхневих шарів частинок шлаку здійснено за допомогою рН-метра – мілівольтметра, що містить твердофазний селективний електрод і модифікований електрод порівняння в поліпропіленових корпусах. Тривалість одиничного вимірювання становила 1–2 с.

Мінеральний склад кристалічної компоненти шлаку

Результати рентгенофазового аналізу. Згідно з отриманими дифрактограмами знайдено 6 фаз: ранкініт $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$), кварц SiO_2 , геленіт $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7$ ($2\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$), бредигіт $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$ ($\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$), окерманіт $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ($2\text{CaO}\cdot \text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$), псевдоволластоніт CaSiO_3 ($\alpha\text{-}\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$). Масові частки мінералів наведені в таблиці 1. Петрографічний аналіз підтвердив наявність більшості фаз і додатково виявив ще декілька. Порівняльний аналіз мінералогічних складів окремих фракцій шлаку, встановлених двома експериментальними методами, подано в табл. 1.

Згідно з результатами рентгенофазового аналізу масова частка мінералів ранкініту $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ і окерманіту $2\text{CaO}\cdot \text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ зменшується зі збільшенням розміру відсіяних зерен, вміст геленіту $2\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ дещо збільшується, бредигіт $\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ міститься переважно у великій фракції. Вміст псевдоволластоніту $\alpha\text{-}\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ екстремально залежить від розміру часток зразків. Максимум вмісту цього мінералу є фракція 2,5–5 мм.

Результати петрографічного дослідження. Дві фракції шлаку $<0,63$ мм і >20 мм були досліджені за допомогою петрографічного аналізу (табл. 1). У шлаковому склі можуть спостерігатися кристаліти, які стають зародками кристалів мінералів шлаку.

Проба фракції >20 мм представлена уламками світло-сірого кольору (в центральній частині колір більш темний), розміром до 2–4 см. Проба складається переважно з кристалічних фаз. Розрізняються псевдоволластоніт, меліліти, піроксени, $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$. Псевдоволластоніт ($\alpha\text{-}\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$) утворює подовжено-призматичні кристали, іноді субпаралельні, які перетинаються. Довжина кристалів досягає 400 мкм, переважає 80–240 мкм за умови ширини кристалів 4–12 мкм, максимум 20 мкм (рис. 1). $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ утворює ізометричні кристали, розміром 20–60 мкм, максимум 120 мкм.

Меліліти (твердий розчин «геленіт $2\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ – окерманіт $2\text{CaO}\cdot \text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ ») присутні у вигляді призматичних кристалів, довжиною до 200 мкм за умови ширини 8–40 мкм. Відповідно до величини середнього показника заломлення $N_{\text{ср.}} \sim 1,65$ меліліти містять приблизно рівну кількість геленіту і окерманіту.

Піроксени (твердий розчин «діопсид $\text{CaO}\cdot \text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ – геденбергіт $\text{CaO}\cdot \text{FeO}\cdot 2\text{SiO}_2$ ») спостерігаються у вигляді призматичних кристалів зелено-бурого забарвлення до 20–40 мкм в довжину. Відповідно до значень коефіцієнтів заломлення в твердому розчині міститься приблизно однакова кількість діопсиду і геденбергіту.

Кристалічні фази цементуються найтоншими плівками склофази. Порівняння показника заломлення склофази $N \sim 1,60\text{--}1,63$ з таким значенням для скла портландцементного клінкеру $N = 1,71\text{--}1,90$ [28] десонструє їх значну відміну.

Проба фракції $<0,63$ мм за складом і структурою схожа на пробу фракції >20 мм, але відрізняється наявністю уламків кварцу і великим вмістом кальциту. Можливо, присутній портландіт – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у вигляді дрібних (≤ 4 мкм) зерен в тонкозернистих агрегатах спільно з кальцитом.

Результати рентгенофазового і петрографічного аналізів показали подібність у виявленні певних мінералів і їх кількісному внеску (табл. 1). Двома методами виявлені кварц, двокальцієвий силікат, псевдоволластоніт, меліліти. Наявні і відмінності у визначенні якісного мінерального складу шлаку двома

методами. Рентгенофазовим методом у складі кристалічної фази виявлено ранкініт з високою масовою часткою. Петрографічним аналізом додатково встановлено присутність піроксенів: діопсиду, геденбергіту, кальциту, ольдгаміту і склофази. Масова частка склофази дорівнює 10–15 %, що вкладається в концентраційний інтервал скла портландцементного клінкеру 3–25 % [28]. Двокальцієвий силікат виявлений у вигляді різних модифікацій. Хімічно активна α -модифікація знайдена під час рентгенофазового дослідження.

Масова частка мінералів згідно з рентгенофазовим аналізом визначена тільки в кристалічній складовій фракції, а за допомогою петрографічного аналізу вона визначена у всій фракції. Кварц SiO_2 невиявлений у великій фракції шлаку за допомогою петрографічного аналізу. Мабуть, він відсутній в склофазі, тому сумарна масова частка для фракції >20 мм не може бути визначена цим методом. За результатами рентгенофазового аналізу масовий внесок SiO_2 зменшується у разі збільшення розміру частинок шлаку. Для фракції >20 мм він становить 3,3 % (табл. 1).

Таблиця 1 – Мінеральний склад гранулометричних фракцій відвального доменного шлаку «Запоріжсталь» (масова частка, %)

Фаза	Результати рентгенофазового аналізу			Фаза	Результати петрографічного аналізу	
	Фракція шлаку, мм				$< 0,63$	> 20
	$<0,63$	2,5–5,0	>20			
SiO_2	6,01	5,5	3,3	SiO_2	5–10	–
$\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ брідигіт	5,3	8,6	27,2	$\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	10–15	15–20
$2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ геленіт	31,8	33,8	41,0	меліліти: геленіт + окерманіт	25–30	30–35
$2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ окерманіт	6,9	4,6	3,4			
$\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ псевдоволластоніт	13,8	19,8	11,4	$\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ псевдоволластоніт	15–20	25–30
$3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ ранкініт	36,1	27,6	13,7	піроксени: $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ діопсид + $\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot 2\text{SiO}_2$ геден- бергіт	5–10	5–10
				CaCO_3 кальцит	10–15	2–3
				CaS ольдгаміт	1–2	1–3
				склофаза	10–15	10–15

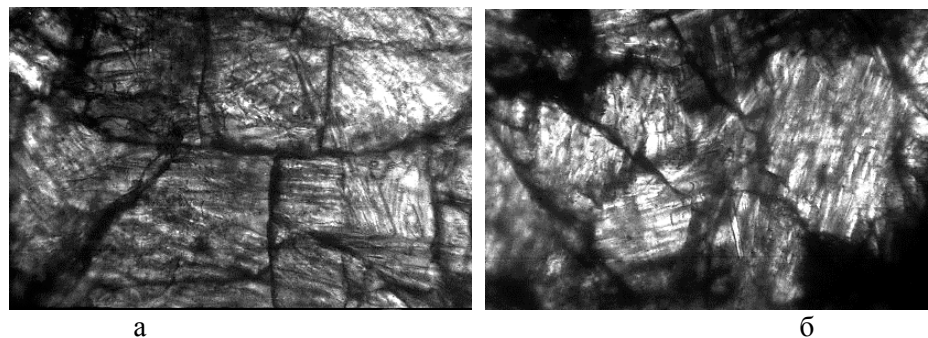


Рис. 1. Мікрофотографії зразка фракції >20 мм відвального доменного шлаку «Запоріжсталь»: а – ніколі паралельні; б – ніколі, що перетинаються

Загальний вміст геленіту і окерманіту згідно з рентгенофазовим методом вище, ніж згідно з петрографічним аналізом. Це однозначно свідчить про відсутність мелілітів в аморфній частині фракції. Крім того, є роз-

біжності в співвідношеннях геленіту і окерманіту, визначених двома методами. Петрографічний аналіз показав приблизно рівну їх кількість, а рентгенофазовий аналіз – істотне переважання геленіту.

Мінеральний склад кристалічної частини відвального доменного шлаку вказує на його спорідненість з гранульованими шлаками. Вміст гідралічно активних мінералів – бредігіту, окерманіту і псевдоволластоніту – збільшується зі збільшенням фракцій шлаку, досягаючи максимального значення 42 % для фракції >20 мм. Присутність цих мінеральних фаз свідчить про придатність шлаку для виробництва в'язучих речовин.

Елементний склад техногенної сировини і морфологія поверхні частинок

Згідно з отриманими результатами електронно-зондового мікроаналізу розрахований елементний склад фракцій шлаку (табл. 2), що відображає загальний вміст елементів, які належить до складу кристалічних і аморфних речовин.

Результати мікрорентгеновського аналізу добре корелюють з результатами рентгенофазового аналізу фракцій шлаку (табл. 1). Енергетичні спектри зразків наведені на рис. 2. Елементи калій, натрій, сірка, хлор, мідь і титан, що не належать до складу мінералів, були зареєстровані за допомогою сканувального електронного мікроскопа, що дає підставу для припущення про їх сорбцію поверхнею частинок мінералів. Наприклад, максимальний вміст калію, натрію і титану характерний для фракції 2,5–5 мм. Шлак «Запоріжсталь» містить незначну кількість (<1 %) сполук металів Fe, Ti і Cu (табл. 2), які належать до 3 класу небезпеки речовин, що не перешкоджає подальшій утилізації шлаку.

Таблиця 2 – Результати електронно-зондового мікроаналізу фракцій відвального доменного шлаку «Запоріжсталь»

Масова частка елементів, %	Фракція доменного шлаку, мм		
	<0,63	2,5–5	>20
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

Сорбційна активність поверхні частинок зазвичай визначається морфологічними особ-

ливостями їх поверхні і зростає у разі збільшення ступеня її розпушення. Мікрофотографії поверхні зерен доменного шлаку (рис. 3) свідчать, що поверхня частинок фракції <0,63 мм відрізняється високим ступенем розпушення. Для фракції 2,5–5 мм характерна присутність голчастих структур, що характеризуються високою сорбційною здатністю. Частинки ж фракції >20 мм мають пластинчасту будову, завдяки чому процес сорбції відбувається здійснюється меншою мірою.

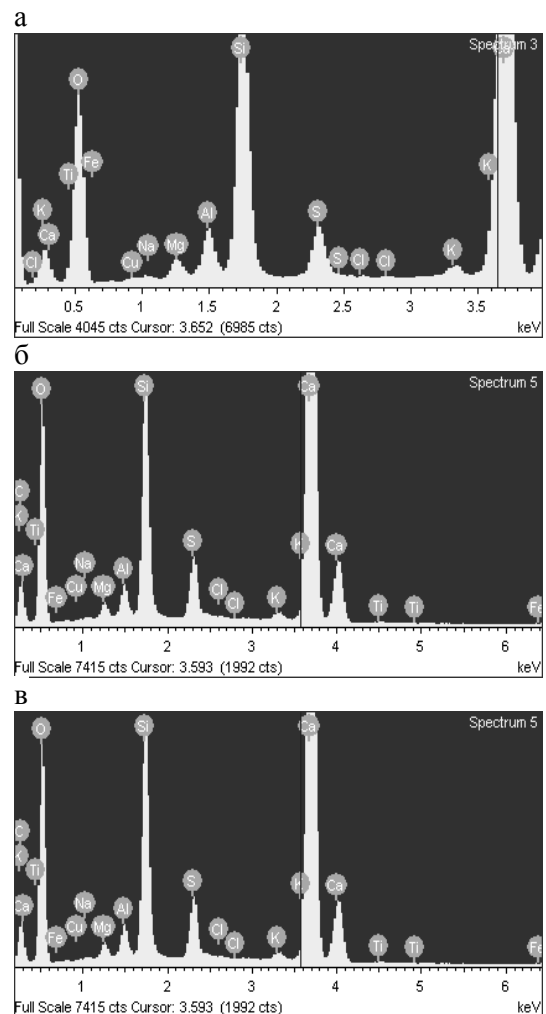


Рис. 2. Енергетичні спектри зразків фракцій відвального доменного шлаку «Запоріжсталь», мм: а – <0,63; б – 2,5–5; в – >20

Масова частка кристалічних і аморфних речовин у відвальному доменному шлаку

Наявність аморфних речовин підтверджується вираженим хвилястим фоном на рентгеновських дифрактограмах деяких зразків шлаків. У зв'язку з цим для фракцій відвального доменного шлаку «Запоріжсталь» здійснено розрахунок масової частки кристалічних і аморфних речовин. Для розрахування використовували методу [29]. Результати наведені в табл. 3.

Таблиця 3 – Результати розрахування середньої масової частки кристалічного і аморфного стану речовин

Стан речовин	Масова частка (%) станів речовин у фракціях шлаку, мм	
	<0,63	>20
кристалічний	47,6	43,1
аморфний	52,4	56,9

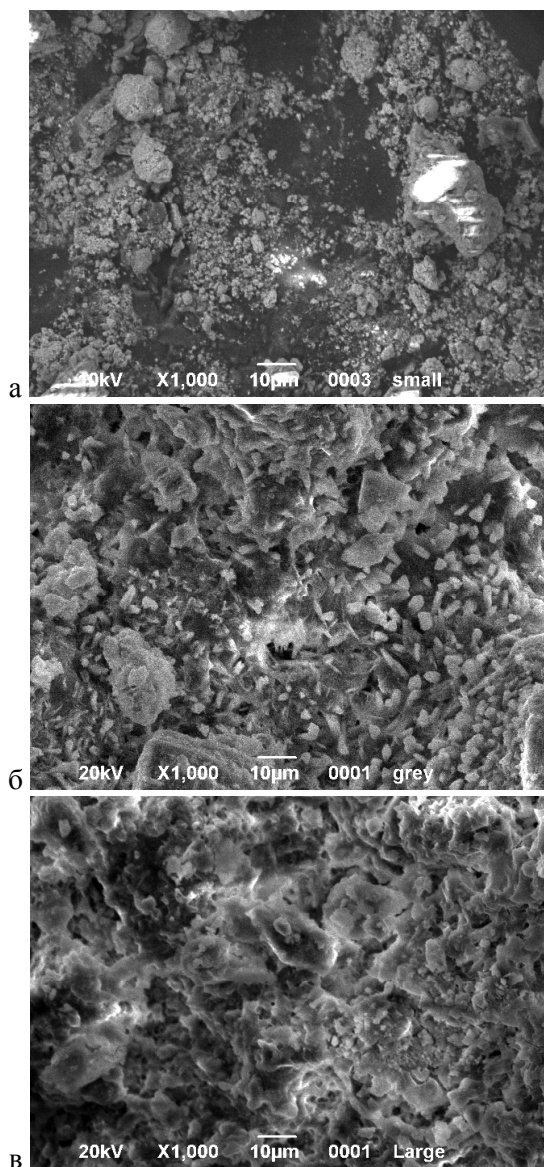


Рис. 3. Мікрофотографії поверхні частинок відвального доменного шлаку «Запоріжсталь» фракцій: а – <0,63 мм; б – 2,5–5 мм; в – >20 мм у разі збільшення 1000

Масова частка аморфного стану висока, якщо взяти до уваги, що шлак є відвальним, тобто повільно охолодженим. Шлак наповину складається з речовин в аморфному стані, що підтверджує можливість сорбції сторонніх іонів і сполук за рахунок поглинання сорбційно-активною поверхнею шла-

ку. Присутність аморфних фаз свідчить про його підвищену сорбційну та хімічну активність, що важливо з позицій використання шлаку в виробництві в'язучих речовин. У великої фракції шлаку масовий внесок аморфного стану речовин трохи вище.

Клас небезпеки відвального доменного шлаку «Запоріжсталь»

Для кількісної оцінки впливу відвального шлаку на навколишнє природне середовище використовувалася методика [30] визначення класу небезпеки промислових відходів, згідно з індексом токсичності. Отримані розрахунки демонструють, що індекс токсичності варіює в інтервалі 4,3–5,4, клас небезпеки III (помірно небезпечні відходи), тобто відвальний доменний шлак «Запоріжсталь» може використовуватися як вторинна сировина в будівельній галузі.

Радіонуклідний склад відвального доменного шлаку «Запоріжсталь»

Одним з факторів екологічної небезпеки, який необхідно попередньо вивчити, є радіоактивність матеріалу, оскільки шлаки концентрують в собі природні радіонукліди (ПРН). Гамма-спектрометричним методом визначено питомі активності ПРН (C_i) й ефективні питомі активності ($C_{\text{ефф}}$) гранулометричних фракцій промислових відходів. Результати наведені в табл. 4. Виявлено ПРН ^{40}K і представників радіоактивних сімейств ^{226}Ra , ^{232}Th . Основний внесок в величину $C_{\text{ефф}}$, в переважній більшості випадків здійснює радіонуклід ^{226}Ra , потім – ^{232}Th .

Таблиця 4 – Результати гамма-спектрометричного аналізу фракцій відвального доменного шлаку «Запоріжсталь»

Фракція, мм	$CC_{\text{ефф}}$, Бк/кг	$CC_{\text{сум}}$, Бк/кг	C_i , Бк/кг (внесок, %)		
			^{40}K	^{226}Ra	^{232}Th
Середня проба	76,1	193,0	134 (69,4)	40,6 (21,0)	18,4 (9,6)
>20	74,3	167,1	108 (64,6)	39,9 (23,9)	19,2 (12)
10–20	77,6	187,1	126 (67,4)	42,6 (22,7)	18,5 (9,9)
5–10	78,8	189,8	128 (67,4)	42,0 (22,2)	19,8 (10)
2,5–5	89,3	224,6	155 (69,1)	48,5 (21,5)	21,1 (9,4)
1,25–2,5	81,9	213,9	151 (70,6)	43,2 (20,2)	19,7 (9,2)
0,63–1,25	77,1	199,2	140 (70,3)	39,8 (20,0)	19,4 (9,7)
<0,63	75,2	178,0	119 (66,8)	39,3 (22,1)	19,7 (11)

Основний внесок у сумарну активність відвального доменного шлаку «Запоріжсталь» здійснює ізотоп ^{40}K , на другому місці – ^{226}Ra , внесок якого перевищує 20 %, що становить небезпеку радонovidілення.

Фракції шлаку мають різну питому активність. Перевищення питомої активності виражено для фракцій 1,25–2,5 мм, особливо 2,5–5 мм. Найбільш радіаційночистими є фракції з розмірами частинок >10 мм і $<0,63$ мм. Найменша $C_{\text{ефф}}$ і низький вміст ^{226}Ra встановлено для фракції >20 мм (74,3 Бк/кг).

Згідно з величиною $C_{\text{ефф}}$ шлак і його окремі фракції, що належать до першого класу радіаційної небезпеки ($C_{\text{ефф}} \leq 370$ Бк/кг [31]), можуть використовуватися в будівництві без обмеження.

Визначення кислотності поверхневих шарів частинок шлаку

Результати вимірювання рН наведені в табл. 5.

Таблиця 5 – Кислотність поверхневих шарів частинок відвального доменного шлаку «Запоріжсталь»

Фракція, мм	рН
$< 0,63$	9,67
2,5–5	9,11
> 20	8,17

Спостерігається незначне варіювання кислотності за фракціями шлаку. Основною є фракція $<0,63$ мм.

Висновки

Обґрунтовано вибір фізико-хімічних методів дослідження, що дозволяють достовірно визначити елементний, мінеральний і радіонуклідний склад відвального доменного шлаку і спрогнозувати його ресурсну цінність. Показано, що вивчення властивостей і модифікації шлаків за різних умов вимагає комплексного підходу, що містить рентгенофазовий, гамма-спектрометричний, петрографічний і електронно-мікроскопічний аналіз.

Рентгенофазовий і петрографічний аналіз дозволили виявити мінерали доменних шлаків, що знаходяться в кристалічному стані, підтвердити наявність аморфного стану речовин. Доведено наявність у складі шлаку мінералів, цінних щодо технічного відношення під час виробництва в'язучих матеріалів. Розрахована масова частка склоподіб-

ного компонента, що становить половину маси доменного шлаку «Запоріжсталь».

Елементний склад шлаку, визначений за допомогою електронно-зондового мікроаналізу, дозволив охарактеризувати його фракції з позицій токсичності. Визначено III клас небезпеки відвального доменного шлаку.

Доповнена база даних за вмістом природних радіонуклідів в техногенній сировині. Встановлено присутність у складі фракцій шлаку ^{226}Ra , ^{232}Th і ^{40}K . Доведено відповідність шлаку I класу радіаційної небезпеки, що визначає відсутність обмежень під час використання техногенної сировини в будівельній галузі.

Відвальний доменний шлак «Запоріжсталь» можна рекомендувати для виробництва в'язучих речовин – портландцементу і шлакопортландцементу – за сукупністю таких показників: висока концентрація гідравлічно активних мінералів і аморфної фази, високорозвинена поверхня шлакових частинок, наявність сорбційної поверхневої активності, належність до помірно небезпечних відходів виробництва і I класу радіаційної небезпеки.

Література

1. Das B. An overview of utilization of slag and sludge from steel industries / B. Das, S. Prakash, V. N. Misra // [Resources Conservation and Recycling](#). – 2007. – Vol. 50, Is. 1. – P. 40–57.
2. Шлипхаке Х. Ресурсосбережение и циркуляционная экономика / Х. Шлипхаке, Г. Эндеман // Черные металлы. – 2017. – № 3. – С. 58–64.
3. Mohit J. Use and properties of blast furnace slag as a building material // International Journal of Recent Contributions from Engineering, Science & IT (iJES). – 2014. – Vol. 2, N 4. – P. 54–60.
4. [Salman M.](#) Construction materials from stainless steel slags: technical aspects, environmental benefits and economic opportunities / [M. Salman](#), [M. Dubois](#), [A. Di Maria](#), [K. Van Acker](#), [K. Van Balen](#) // Journal of Industrial Ecology. – 2016. – Vol. 20, Is. 4. – P. 854–866.
5. Borges Marinho A. L. Ladle furnace slag as binder for cement-based composites / A. L. Borges, Marinho, C. M. Mol Santos, J. M. F. de Carvalho, Ju. C. Mendes, G. J. Brigolini, R. A. Fiorotti Peixoto // Journal of Materials in Civil Engineering. – 2017. – Vol. 29, N 11. – P. 849–861.
6. Kambole C. Basic oxygen furnace slag for road pavements: A review of material characteristics and performance for effective utilization in southern Africa / C. Kambole, P. Paige-Green, W.K. Kupolati, J.M. Ndambuki, A.O. Adeboje // Construction and Building Materials. – 2017. – Vol. 148. – P. 618–631.
7. Sajedi F. The effect of chemical activators on early strength of ordinary Portland. Cement-slag mor-

- tars / F. Sajedi, H. A. Razak // *Construction and Building Materials*. – 2010. – Vol. 24. – P. 1944–1951.
8. Raia A. Metallurgical slag as a component in blended cement / A. Raia, J. Prabakar, C. B. Rajub, R. K. Morchalleb // *Construction and Building Materials*. – 2002. – Vol. 16. – P. 489–494.
 9. Escalante-Garcia J. I. Coarse blast furnace slag as a cementitious material, comparative study as a partial replacement of Portland cement and as an alkali activated cement / J. I. Escalante-Garcia, L. J. Espinoza-Perez, A. Gorokhovskiy, L. Y. Gomez-Zamorano // *Construction and Building Materials*. – 2009. – Vol. 23, N 7. – P. 2511–2517.
 10. [Shanahan](#) N. Influence of slag composition on cracking potential of slag-portland cement concrete / [N. Shanahan](#), [A. Markandeya](#) // *Construction and Building Materials*. – 2018. – Vol. 164, N 3. – P. 820–829.
 11. Qiang W. Hydration properties of basic oxygen furnace steel slag / W. Qiang, Ya. Peiyu // *Construction and Building Materials*. – 2010. – Vol. 24. – P. 1134–1140.
 12. Chen W. The hydration of slag, part 2: reaction models for blended cement / W. Chen, H. J. H. Brouwers // *J. Mater. Sci.* – 2007. – Vol. 42. – P. 444–464.
 13. Bellmann F. Activation of blast furnace slag by a new method / F. Bellmann, J. Stark // *Cement and Concrete Research*. – 2009. – Vol. 39. – P. 644–650.
 14. Black L. Influence of slag composition and temperature on the hydration and microstructure of slag blended cements / L. Black, O. Ogirigbo // *Construction and Building Materials*. – 2016. – Vol. 126, N 11. – P. 496–507.
 15. Schuldyakov K. V. The properties of slag cement and its influence on the structure of the hardened cement paste / K. V. Schuldyakov, L. Ya. Kramar, B. Ya. Trofimov // *Procedia Engineering*. – 2016. – Vol. 150. – P. 1433–1439.
 16. Pribulová A. Processing and utilization of metallurgical slags / A. Pribulová, P. Futáš, D. Baricová // *Production Engineering Archives*. – 2016. – Vol. 11, N 2. – P. 2–5.
 17. [Criado](#) M. Alternative inorganic binders based on alkali-activated metallurgical slags / [M. Criado](#), [X. Ke](#), [J. Provis](#), [S. A. Bernal](#) // In book: *Sustainable and Nonconventional Construction Materials using Inorganic Bonded Fiber Composites*, P. 185–220, Woodhead Publishing, 2017, 494 p.
 18. Трофимов Б. Я. О применении малоактивного доменного гранулированного шлака / Б. Я. Трофимов, К. В. Шуляков // *Архитектура, градостроительство и дизайн*. – 2015. – № 6. – С. 37–45.
 19. Tsakiridis P. E. Utilization of steel slag for Portland cement clinker production / P. E. Tsakiridis, G. D. Papadimitriou, S. Tsvivilis, C. Koroneos // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – Vol. 152. – P. 805–811.
 20. Zeynep I. Chemical, mineralogical and morphological properties of steel slag / [I. Zeynep](#), [Y. Prezzi](#), [M. Prezzi](#) // *Advances in Civil Engineering*. – 2011. – Vol. 2011. – Article ID 463638. – 13 p.
 21. [Zhu G.](#) Study on cementitious properties of steel slag / G. [Zhu](#), Y. [Hao](#), C. [Xia](#), Y. [Zhang](#), T. [Hu](#), S. [Sun](#) // *Journal of Mining and Metallurgy B: Metallurgy*. – 2013. – Vol. 49, Br. 2. – Str. 217–224.
 22. [Navarro](#) C. Physico-chemical characterization of steel slag. Study of its behavior under simulated environmental conditions / [C. Navarro](#), [M. Díaz](#), [M. A. Villa-García](#) // *Environ. Sci. Technol.* – 2010. – Vol. 44, Is. 14. – P. 5383–5388.
 23. 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.
 24. Радиационно-гигиеническая оценка строительных материалов, используемых в гражданском строительстве УССР. Киев, 1987. 21 с.
 25. Бокий Г. Б. Рентгеноструктурный анализ / Г. Б. Бокий, М. А. Порай-Кошиц – М.: Изд-во МГУ, 1964. Т. 1. 620 с.
 26. JCPDS PDF-1 File [Electronic resource] // ICDD: The International Committee for Diffraction Data, release 1994. PA, USA.
 27. Juan Rodriguez-Carvajal. FullProf. 98 and WinPLOTR New Windows 95/NT Applications for Diffraction [Electronic resource] / J. Rodriguez-Carvajal, T. Roisnel // *Extended software/methods development: International Union of Crystallography: Newsletter No. 20, Summer 1998*, P. 35–36.
 28. Перепелицын В. А. Основы технической минералогии и петрографии. М.: Недра, 1987. 255 с.
 29. А. с. № 60123 UA. Методика расчета массовой доли аморфного состояния минералов отвальных доменных шлаков / Э. Б. Хоботова, В. И. Ларин, Ю. С. Калмыкова, А. А. Рязанцев. – Дата регистрации 10.06.15.
 30. Гігієнічні вимоги щодо поводження з промисловими відходами та визначення їх класу небезпеки для здоров'я населення: ДСанПіН 2.2.7.029-99. К., 1999. 21 с.
 31. Нормы радиационной безопасности Украины (НРБУ-97) и основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений. К.: МОЗ, 1998. 159 с.

References

1. Das, B., Prakash, S., Misra, V. N. (2007) An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. [Resources Conservation and Re-](#)

- [cycling](#), 50 (1), 40–57. DOI [org/10.1016/j.resconrec.2006.05.008](#) [in English].
2. Shlipkhake, Kh., Endeman, G. (2017) Resource conservation and circulation economy. *Chernyye metally – Ferrous metals*, 3, 58–64 [in Russian].
 3. Mohit, J. (2014) Use and properties of blast furnace slag as a building material. *International Journal of Recent Contributions from Engineering, Science & IT (iJES)*, 2 (4), 54–60. DOI [org/10.3991/ijes.v2i4.4211](#) [in English].
 4. [Salman](#), M., [Dubois](#), M., [Di Maria](#), A., [Van Acker](#), K., [Van Balen](#), K. (2016) Construction materials from stainless steel slags: technical aspects, environmental benefits and economic opportunities. *Journal of Industrial Ecology*, 20 (4), 854–866. DOI [org/10.1111/jiec.12314](#) [in English].
 5. Borges Marinho, A. L., Mol Santos, C. M., de Carvalho, J. M. F., Mendes, Ju. C., Brigolini, G. J., Fiorotti Peixoto, R. A. (2017) Ladle furnace slag as binder for cement-based composites. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 29 (11) 849–861. DOI [org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002061](#) [in English].
 6. Kambole, C., Paige-Green, P., Kupolati, W. K., Ndambuki, J. M., Adeboje, A. O. (2017) Basic oxygen furnace slag for road pavements: A review of material characteristics and performance for effective utilization in southern Africa. *Construction and Building Materials*, 148, 618–631. DOI [org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.036](#) [in English].
 7. Sajedi, F., Razak, H. A. (2010) The effect of chemical activators on early strength of ordinary Portland Cement-slag mortars. *Construction and Building Materials*, 24, 1944–1951. DOI [org/10.1016/j.conbuildmat.2010.04.006](#) [in English].
 8. Raia, A., Prabakar, J., Rajub, C. B., Morchalleb, R. K. (2002) Metallurgical slag as a component in blended cement. *Construction and Building Materials*, 16, 489–494. DOI [org/10.1016/S0950-0618\(02\)00046-6](#) [in English].
 9. Escalante-Garcia, J. I., Espinoza-Perez, L. J., Gorokhovskiy, A., Gomez-Zamorano, L. Y. (2009) Coarse blast furnace slag as a cementitious material, comparative study as a partial replacement of Portland cement and as an alkali activated cement. *Construction and Building Materials*, 23 (7), 2511–2517. DOI [org/10.1016/j.conbuildmat.2009.02.002](#) [in English].
 10. [Shanahan](#), N., [Markandeya](#), A. (2018) Influence of slag composition on cracking potential of slag-portland cement concrete. *Construction and Building Materials*, 164 (3), 820–829. DOI [org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.216](#) [in English].
 11. Qiang, W., Peiyu, Ya. (2010) Hydration properties of basic oxygen furnace steel slag. *Construction and Building Materials*, 24, 1134–1140. DOI [org/10.1016/j.conbuildmat.2009.12.028](#) [in English].
 12. Chen, W., Brouwers, H. J. H. (2007) The hydration of slag, part 2: reaction models for blended cement. *J. Mater. Sci.*, 42, 444–464. DOI [org/10.1007/s10853-006-0874-1](#) [in English].
 13. Bellmann, F., Stark, J. (2009) Activation of blast furnace slag by a new method. *Cement and Concrete Research*, 39, 644–650. DOI [org/10.1016/j.cemconres.2009.05.012](#) [in English].
 14. Black, L., Ogirigbo, O. (2016) Influence of slag composition and temperature on the hydration and microstructure of slag blended cements. *Construction and Building Materials*, 126 (11), 496–507. DOI [org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.057](#) [in English].
 15. Schuldyakov, K. V., Kramar, L. Ya., Trofimov, B. Ya. (2016) The properties of slag cement and its influence on the structure of the hardened cement paste. *Procedia Engineering*, 150, 1433–1439. DOI [org/10.1016/j.proeng.2016.07.202](#) [in English].
 16. Pribulová, A., Futáš, P., Baricová, D. (2016) Processing and utilization of metallurgical slags. *Production Engineering Archives*, 11 (2), 2–5 [in English].
 17. [Criado](#), M., [Ke](#), X., [Provis](#), J., [Bernal](#), S. A. (2017) Alternative inorganic binders based on alkali-activated metallurgical slags In Woodhead Publishing: *Sustainable and Nonconventional Construction Materials using Inorganic Bonded Fiber Composites* (P. 185–220). Retrieved from DOI [org/10.1016/B978-0-08-102001-2.00008-5](#) [in English].
 18. Trofimov, B. Ya., Shuldyakov, K. V. (2015) On the use of low-active domain granulated slag. *Arkhitektura, gradostroitel'stvo i dizayn – Architecture, urban planning and design*, 6, 37–45 [in Russian].
 19. Tsakiridis, P. E., Papadimitriou, G. D., Tsvivilis, S., Koroneos, C. (2008) Utilization of steel slag for Portland cement clinker production. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 805–811. DOI [org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.093](#) [in English].
 20. [Zeynep](#), I., [Prezzi](#), Y., [Prezzi](#), M. (2011) Chemical, mineralogical and morphological properties of steel slag. *Advances in Civil Engineering*, 2011, Article ID 463638, 13 p., DOI [org/10.1155/2011/463638](#) [in English].
 21. [Zhu](#), G., [Hao](#), Y., [Xia](#), C., [Zhang](#), Y., [Hu](#), T., [Sun](#), S. (2013) Study on cementitious properties of steel slag. *Journal of Mining and Metallurgy B: Metallurgy*, 49 (2), 217–224. DOI [org/10.2298/JMMB120810006Z](#) [in English].
 22. [Navarro](#), C., [Diaz](#), M., [Villa-García](#), M. A. (2010) Physico-chemical characterization of steel slag. Study of its behavior under simulated environmental conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 44 (14), 5383–5388. DOI [org/10.1021/es100690b](#) [in English].

23. *Metodyka vyznachennya korysnykh vlastyvostry promyslovykh vidkhodiv z metoyu yikh utylizatsiyi v yakosti tekhnichnykh materialiv* [The method of determination of useful properties of industrial waste for the purpose of their utilization as technical materials]. Author's license no 34221 UA, 2010 [in Ukrainian].
24. (1987) *Radiation-hygienic assessment of building materials used in civil engineering of the Ukrainian SSR*. Kiev [in Russian].
25. Boky, B. B., Poray-Koshits, M. A (1964). *X-ray structural analysis. Vol. 1*. Moscow: MGU Publishing House [in Russian].
26. JCPDS PDF-1 File [Electronic resource] // ICDD: The International Committee for Diffraction Data, release 1994. PA, USA. – Acces mode: <http://www.icdd.com>. – Title screen [in English].
27. Juan Rodriguez-Carvajal. FullProf. 98 and WinPLOTR New Windows 95/NT Applications for Diffraction [Electronic resource] / J. Rodriguez-Carvajal, T. Roisnel // Extended software/methods development: International Union of Crystallography: Newsletter No. 20, Summer 1998, P. 35–36. – Acces mode: http://www.fkf.mpg.de/xray/CPD_Newsletter/cpd20.pdf. – Title screen [in English].
28. Perepelitsyn, V. A. (1987). *The foundations of technical mineralogy and petrography*. Moscow: Nedra [in Russian].
29. *Metodika rascheta massovoy doli amorfnoho sostoyaniya mineralov otval'nykh domennikh shlakov* [The method of calculating the mass fraction of the amorphous state of the minerals of waste dump slags]. Author's license no 60123 UA, 2015 [in Russian].
30. (1999) *Hygienic requirements for the management of industrial waste and the definition of their class of danger to the health of the population: State sanitary rules and norms 2.2.7.029-99*. Kiev [in Ukrainian].
31. (1998) The radiation safety standards of Ukraine (RSSU-97) and the basic sanitary rules for working with radioactive substances and other sources of ionized radiation. Kiev [in Russian].

Хоботова Еліна Борисівна, д.х.н., проф., Харківський національний автомобільно-дорожній університет, м. Харків, вул. Ярослава Мудрого, 25, тел. (057)7073652, chemistry@khadi.kharkov.ua

Ігнатенко Марина Іванівна, к.т.н., доц., Харківський національний автомобільно-дорожній університет, м. Харків, вул. Ярослава Мудрого, 25, тел. (057)7073652, chemistry@khadi.kharkov.ua

Калюжна Юлія Сергіївна, к.т.н., Харківський гідрометеорологічний технікум Одеського державного екологічного університету, м. Харків, вул. Кооперативна, 10, тел. 0953187276, us-kalmikova@gmail.com

Ларін Василь Іванович, д.х.н., проф., Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, м. Харків, майдан Свободи, 4, тел. 0509326468, ndichem@karazin.ua

Waste blast furnace slags as raw materials for the production of binders

Abstract. Problem. Industrial waste accumulating in dumps, in many cases, have valuable technical properties, so they can be considered as secondary resources. The study of the properties and modification of slags under various conditions requires an integrated approach, including different analysis. **Goal.** Based on the selected experimental methods to justify the resource value of Zaporizhstal waste blast furnace slag. **Methodology.** The methods of the study were X-ray diffraction, gamma-spectrometry, spectrographic analysis and electron-probe microanalysis. **Results.** X-ray phase analysis revealed the minerals of the blast-furnace slags in the crystalline state: rankinite $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$, quartz SiO_2 , gehlenite $2\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$, bredigit $\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$, okermanit $2\text{CaO}\cdot \text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$, pseudowollastonite $\alpha\text{-CaO}\cdot \text{SiO}_2$. The mass fraction of the glassy component is calculated, which is half the mass of Zaporizhstal blast furnace slag. The elemental composition of the slag, determined by electron probe microanalysis, made it possible to characterize its fractions from the standpoint of toxicity. The elements potassium, sodium, sulfur, chlorine, copper and titanium, which are not included in the composition of minerals, were recorded using a scanning electron microscope, which gives grounds for assuming that they are sorbed by the surface of mineral particles. Micrographs of the surface of the particles of blast furnace slag indicate a high degree of loosening with the presence of needle-like and plate-like crystals, which determines the sorption properties of the slag. The maximum content of potassium, sodium and titanium is characteristic of the 2.5–5 mm fraction. Slag contains an insignificant amount (<1 %) of compounds of metals Fe, Ti and Cu belonging to the 3rd hazard class of substances, which does not interfere with the further disposal of slag. The III hazard class of waste slag blast furnace slag has been determined. Gamma-spectrometric method determined the specific radioactivity and the effective specific activity of slag fractions. Natural radionuclides ^{40}K , ^{226}Ra and ^{232}Th were detected. It is proved that slag and its separate fractions belong to the first class of radiation hazard and can be used in building industry without restriction. **Originality.** The minerals okermanit, bredigit, pseudowollastonite are technically valuable in the production of binding materials, since they have hydraulic activity. The presence of amorphous phases indicates increased sorption and chemical activity of slag, which is important from the standpoint of the use of slag in the production of binders. In the large slag fraction, the mass contribution of the amorphous state of the substance is slightly higher. **Practical value.** Zaporizhstal waste blast furnace slag can be recommended in the production of binders – Port-

land cement and slag Portland cement, according to a combination of chemical indicators: a high concentration of hydraulically active minerals and amorphous phase, highly developed surface of slag particles, the presence of sorption surface activity, attitude to moderately hazardous production waste and class I radiation danger.

Key words: waste blast furnace slag, chemical composition, amorphous phase, natural radionuclides, hazard class

Khobotova Elina, doctor of chemical sciences, prof., tel. 0958804419, elinahobotova@gmail.com, Kharkiv National Automobile and Highway University, Kharkiv, Yaroslav Mudry Street, 25

Ihnatenko Maryna, candidate of technical sciences, associate prof., tel. 0986146062, m_ignatenko@ukr.net, Kharkiv National Automobile and Highway University, Kharkiv, Yaroslav Mudry Street, 25

Kaliuzhna Iuliia, candidate of technical sciences, tel. 0953187276, uskalmikova@gmail.com, Kharkiv Hydrometeorological College of Odessa State Ecological University, Kharkiv, Kooperativna Street, 10

Larin Vasyl Ivanovich, doctor of chemical sciences, prof., tel. 0509326468, ndichem@karazin.ua, V. N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Svo-body square, 4

Отвальные доменные шлаки как сырье для производства вяжущих веществ

Аннотация. Обоснована ресурсная ценность отвального доменного шлака «Запорожсталь». Рентгенофазовый анализ выявил минералы доменных шлаков: ранкинит, кварц, геленит, бредигит, окерманит, псевдоволластонит. Рассчитан 50-ти %-ый массовый вклад аморфного компонента. Определен III класс опасности шлака. Гамма-спектрометрическим методом определен первый класс радиационной опасности. Отвальный доменный шлак «Запорожсталь» можно рекомендовать в производстве портландцемента и шлакопортландцемента.

Ключевые слова: отвальный доменный шлак, химический состав, аморфная фаза, естественные радионуклиды, класс опасности

Хоботова Э. Б., ХНАДУ

Игнатенко М. И., ХНАДУ

Калюжная Ю. С., ХГТ Одесского государственного экологического университета

Ларин В. И., Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина