

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»

*На правах рукописи*

Куликова Юлия Алексеевна



УТИЛИЗАЦИЯ НЕКОНДИЦИОННЫХ ОТХОДОВ ДОМЕННОГО  
ПРОИЗВОДСТВА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Специальность 1.6.21. Геоэкология

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Пашкевич М.А.

Санкт-Петербург – 2025

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>5</b>
<b>ГЛАВА 1 ПРОБЛЕМА ОБРАЗОВАНИЯ И НАКОПЛЕНИЯ ОТХОДОВ ПЕРЕДЕЛА ЧУГУНА И СТАЛИ.....</b>	<b>13</b>
1.1 Образование металлургических шлаков.....	16
1.1.1 Доменное производство.....	17
1.1.2 Свойства доменных шлаков .....	21
1.1.3 Сталелитейное производство .....	25
1.1.4 Свойства сталеплавильных шлаков .....	28
1.2 Влияние шлака на компоненты среды .....	30
1.3 Направления использования металлургических шлаков .....	32
1.3.1 Использование шлаков в строительной отрасли .....	35
1.3.2 Использование шлаков в дорожном строительстве .....	40
1.3.3 Использование шлаков в качестве теплоизоляционных материалов .....	41
1.3.4 Использование шлаков при рекультивации нарушенных земель .....	42
1.3.5 Прочее использование шлаков .....	46
1.4 Выводы к первой главе .....	47
<b>ГЛАВА 2 МОНИТОРИНГ И ОЦЕНКА НЕГАТИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ТЕХНОГЕННЫХ МАССИВОВ ДОМЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА.....</b>	<b>49</b>
2.1 Мониторинг техногенного массива доменного производства .....	50
2.2 Пробоотбор и проведение полевых исследований .....	53
2.3 Проведение лабораторных исследований .....	57
2.4 Оценка негативного воздействия техногенного массива .....	59
2.5 Выводы ко второй главе .....	66
<b>ГЛАВА 3 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДОМЕННОГО ШЛАКА ДЛЯ ЛИТИФИКАЦИИ ФИЛЬТРАТА ПОЛИГОНОВ ТКО.....</b>	<b>68</b>
3.1 Воздействие полигонов ТКО на компоненты природной среды .....	70
3.2 Проблема образования фильтрата полигонов ТКО.....	73
3.3 Анализ существующих способов очистки фильтрата полигонов ТКО.....	78
3.4 Разработка рецептуры литификата на основе доменного шлака .....	87

3.5 Характеристики литификата .....	93
3.6 Выводы к третьей главе .....	99
<b>ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА И ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕРОПРИЯТИЯ ПО УТИЛИЗАЦИИ НЕКОНДИЦИОННЫХ ОТХОДОВ ДОМЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА .....</b>	<b>100</b>
4.1 Правила эксплуатации полигонов ТКО .....	100
4.2 Анализ существующих материалов для пересыпки ТКО .....	102
4.3 Физико-механические свойства литификата.....	105
4.4 Анализ возможности применения техногрунта на основе литификата в качестве материала для пересыпки отходов ТКО .....	111
4.5 Технологическая цепочка создания техногрунта на основе литификата и его использование в нуждах полигона ТКО .....	114
4.6 Эколого-экономическая оценка организации средозащитного мероприятия	117
4.6.1 Расчет затрат на внедрение и реализацию средозащитного мероприятия...	119
4.6.2 Расчет сокращения плат металлургическим комбинатом за НВОС при утилизации некондиционного доменного шлака.....	122
4.6.3 Расчет предотвращенного экологического ущерба в результате внедрения средозащитного мероприятия.....	123
4.6.4 Расчет сокращения затрат полигоном ТКО при реализации средозащитного мероприятия.....	124
4.7 Выводы к четвертой главе.....	127
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>129</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>131</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт внедрения результатов диссертационной работы на производственном объекте .....</b>	<b>151</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ .....</b>	<b>153</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ В Деформация шлакового отвала</b>	<b>154</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Г Анализ заскладированных в техногенном массиве отходов и отходящей при бурении скважин газовой смеси.....</b>	<b>155</b>

**ПРИЛОЖЕНИЕ Д Лабораторные исследования заскладированных в техногенном массиве отходов доменного производства ..... 158**

**ПРИЛОЖЕНИЕ Е Компонентный состав заскладированных в техногенном массиве отходов доменного производства..... 161**

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

С развитием промышленного и сельскохозяйственного производств, транспорта и энергетики растёт потребность в минеральном сырье, что приводит к повышению темпов освоения и разработки полезных ископаемых. Это обуславливает рост количества отходов в объеме, многократно превышающем выход продукции. Согласно статистическим данным Государственного доклада «О состоянии и об охране окружающей среды» с 2019 года по 2023 год количество отходов добычи и переработки полезных ископаемых в Российской Федерации превысило 40 млрд тонн, при этом только в 2023 году их количество составило свыше 9,2 млрд тонн.

Одним из лидеров по образованию и накоплению минеральных отходов является чёрная металлургия, насчитывающая свыше 1500 предприятий в Российской Федерации, причём 70% из которых являются градообразующими. По данным Росстата в 2024 году в России было произведено 51,2 млн тонн чугуна и 70,7 млн тонн стали, что привело к образованию свыше 70 млн тонн сопутствующих отходов – доменных и сталеплавильных шлаков.

При выплавке 1 тонны чугуна образуется 0,4-0,6 тонн доменного шлака, а при выплавке 1 тонны стали – 0,1-0,2 тонн сталеплавильного шлака. По данным Росприроднадзора в 2023 году количество образовавшихся шлаков доменного производства составило 8,4 млн тонн, а вторично использовалось лишь 49,2%; количество образования шлаков сталеплавильного производства составило 7,8 млн тонн, количество их переработки – 66,7%.

В настоящее время доминирующим методом обращения с отходами черной металлургии является их наземное складирование, что ведет к возникновению неблагоприятных экологических последствий. Складирование осуществляется открытым способом, вследствие чего происходит поступление загрязняющих веществ в атмосферный воздух, подземные и поверхностные воды, а также в почвогрунты, что в свою очередь приводит к деградации компонентов биосферы.

Одной из основных технологий складирования шлаковых масс является слив его расплава в шлаковые ямы с дальнейшим водным охлаждением. При взаимодействии расплава с водой происходит выделение сероводорода – загрязняющего вещества, относящегося ко 2 классу опасности. Кроме того, после охлаждения мелкодисперсные шлаковые частицы разносятся ветром на прилегающие территории, водорастворимые и подвижные формы металлов вымываются ливневыми и тальными водами, загрязняя почву и проникая в грунтовые и поверхностные водоемы. Помимо этого, под хранение шлаковых масс ежегодно изымаются тысячи гектаров земель.

Актуальность темы обусловлена рядом нерешенных проблем, связанных с многотоннажным образованием отходов, их наземным складированием и, как следствие, возникновением неблагоприятных экологических ситуаций, что создает необходимость увеличения объемов его утилизации.

#### **Степень разработанности темы исследования**

Проблемы складирования отходов техногенного происхождения и их трансформации под воздействием внешних условий нашли отражение в трудах таких ученых и специалистов как Б.А. Бачурин, А.М. Гальперин, А.И. Семячков, М.А. Пашкевич, А.С. Данилов, Х.Ю. Шеф, Т.В. Карчагина. Особое внимание уделяется отходам черной металлургии в работах К.Г. Пугина, Л.И. Леонтьева, Я.И. Вайсмана, В.А. Бигеева, К. Асиу и других.

Вопросами образования техногенных массивов доменного производства задавались Е.Б. Хоботова, Б.С. Тлеугабулов, Н.Н. Клименко, И. Юксель, особенностями формирования доменных шлаков и негативного воздействия шлакоотвалов на природные компоненты – Н.П. Валуев, С.В. Брызгалов, В.Н. Макарова, В.Ф. Торосян, Ю. Лю. Существующие направления вторичного использования доменных шлаков обширно описаны в трудах А.А. Паламарчук, Е.П. Набоко, Б.С. Юшкова, О.Н. Калинихина, М.Б. Парсонса. К основным направлениям вторичного использования шлака относится его применение в качестве активной минеральной добавки или заполнителя в гражданском, промышленном и дорожном строительстве (С.А. Дергунов, Д.О. Кобзев,

Р. Артир), изготовление теплоизоляционных материалов на его основе (О.Е. Сысоев, С.М. Кузнецов, С. Ван), а также его применение для нейтрализации кислых почв и повышения их плодородия при рекультивации нарушенных земель (И.П. Беланов, Н.Б. Наумова, Г. Динь).

Тем не менее, ресурсного потенциала складываемого отвального доменного шлака по существующим направлениям утилизации недостаточно. В этой связи, несмотря на изученность вопроса, необходима разработка экологически эффективного и экономически выгодного комплексного решения проблемы утилизации некондиционного шлака доменного производства.

**Объект исследований** – техногенные массивы черной металлургии, представленные отходами доменного производства (доменным шлаком).

**Предмет исследований** – процессы утилизации доменного шлака в качестве активной минеральной добавки при стабилизации фильтрата полигонов ТКО.

**Цель работы** – снижение техногенной нагрузки на компоненты природной среды от объектов размещения отвальных доменных шлаков и полигонов ТКО.

**Идея работы** – утилизацию некондиционного доменного шлака следует производить путём его использования в качестве активной минеральной добавки для стабилизации фильтрата полигонов ТКО.

Поставленная в диссертационном исследовании цель достигается посредством решения нижеуказанных **задач**:

1. Анализ системы обращения с отходами доменного производства в России и за рубежом, включая оценку актуальных технологий их утилизации, принятых в отечественной и зарубежной практике.
2. Мониторинг техногенных массивов доменного производства, как источников негативного воздействия на компоненты окружающей среды.
3. Оценка состава и свойств заскладированных отходов для установления механизмов их трансформации в техногенном массиве доменного производства.
4. Анализ существующих способов снижения негативного воздействия фильтрата полигонов ТКО на природную среду и обоснование выбора доменных шлаков в качестве активной минеральной добавки для его стабилизации.

5. Изучение в лабораторных условиях процессов стабилизации фильтрата полигонов ТКО для определения дозы и гранулометрического состава вносимых отходов.

6. Разработка технологического решения по использованию некондиционных шлаков доменного производства в качестве активной минеральной добавки для стабилизации фильтрата полигонов ТКО и оценка его эколого-экономической эффективности.

#### **Научная новизна работы:**

1. Установлен механизм возникновения эндогенных возгораний, сопровождающихся выделением газообразных продуктов неполного горения, при складировании шлаков доменного производства на территории техногенного массива, сформированного разнородными отходами.

2. Установлены зависимости срока отвердевания смеси при стабилизации фильтрата полигонов ТКО от дозы внесения и гранулометрического состава доменного шлака, используемого в качестве активной минеральной добавки, для формирования промежуточных изоляционных слоев на объектах размещения твердых коммунальных отходов.

#### **Соответствие паспорту специальности:**

Полученные научные результаты соответствуют паспорту специальности 1.6.21. Геоэкология по пунктам:

9. Динамика, механизмы, факторы и закономерности развития опасных природных, природно-техногенных и техногенных процессов, оценка их активности, опасности и риска проявления. Разработка методов и технологий оперативного обнаружения и прогноза возникновения катастрофических природно-техногенных процессов, последствия их проявления и превентивные мероприятия по их снижению, инженерная защита территорий, зданий и сооружений.

17. Ресурсосбережение, санация и рекультивация земель, утилизация отходов производства и потребления, в том числе возникающих в результате добычи, обогащения и переработки полезных ископаемых, строительной, хозяйственной

деятельности и эксплуатации ЖКХ. Геоэкологическое обоснование безопасного размещения, хранения и захоронения токсичных, радиоактивных и других отходов.

### **Теоретическая и практическая значимость работы:**

1. Выполнена оценка состава и свойств отходов доменного производства, размещаемых на территории техногенного массива, сформированного разнородными отходами во второй половине 20 века.

2. Выявлена возможность использования некондиционного доменного шлака в качестве активной минеральной добавки при стабилизации фильтрата полигонов ТКО.

3. Разработано технологическое решение совместной утилизации отходов производства чугуна и фильтрата полигонов ТКО.

4. Результаты и рекомендации диссертационной работы приняты к использованию в проекте технической документации ООО «Компания ГрандПроект» при разработке мероприятий по утилизации фильтрата на полигоне твердых коммунальных отходов ООО «Полигон», г. Тверь, (акт о внедрении (использовании) результатов от 25.11.2024, Приложение А).

5. Результаты диссертационной работы подтверждены программой для ЭВМ № 2023685131 «Программа для расчета прочности бетонной смеси с использованием доменного шлака в составе» от 23.11.2023 г. (Приложении Б).

**Методология и методы исследования.** Проведение исследований осуществлялось с использованием комплексных методов и подходов, заключающихся в анализе разработок зарубежных и российских авторов существующих направлений утилизации доменного шлака и методов очистки фильтрационных вод полигонов ТКО; проведении полевых мониторинговых исследований техногенных массивов доменного производства; проведении лабораторных исследований образцов отвальных доменных шлаков, фильтрата полигонов ТКО и процессов его стабилизации с использованием приборной базы Научного центра «Экосистема» Санкт-Петербургского горного университета (рентгенофлуоресцентная спектрометрия, рентгеновская порошковая

дифрактометрия, атомно-эмиссионная спектрометрия и высокоэффективная жидкостная хроматография); обработке полученных результатов.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Складирование шлаков доменного производства на территории техногенного массива, сформированного разнородными отходами, сопровождается протеканием процессов силикатного и известкового распадов, приводящих к разуплотнению шлаковых масс, что обеспечивает приток кислорода к ранее заскладированным отходам с возникновением эндогенных возгораний, сопровождающихся выделением газообразных продуктов неполного горения CO, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, NO, SO<sub>2</sub>.

2. Снижение техногенной нагрузки на компоненты природной среды от образования и накопления отходов доменного производства обеспечивается использованием отвального шлака, измельченного до крупности менее 0,6 мм, в качестве активной минеральной добавки при стабилизации фильтрата полигонов ТКО в массовом соотношении 1 : 1 : 0,027 (фильтрат : доменный шлак : коагулянт) с дальнейшим получением техногрунта.

3. Техногрунт, полученный на основе стабилизированного доменным шлаком фильтрата полигонов ТКО, имеющий истинную плотность 1,8-2,0 т/м<sup>3</sup>, коэффициент фильтрации 0,65-0,75 м/сут подлежит использованию в качестве промежуточного изоляционного слоя в теле полигона при захоронении ТКО.

**Степень достоверности результатов исследования** обусловлена обработкой полученных в результате проведенных полевых и лабораторных исследований данных с применением современных методов анализа, а также сходимостью экспериментальных данных с теоретическими исследованиями.

**Апробация результатов.** Основные положения и результаты работы докладывались на следующих семинарах и конференциях: XVIII Международная научно-техническая конференция «Наука, образование, производство в решении экологических проблем (Экология-22)» (май 2022 года, г. Уфа); Всероссийская студенческая конференция с международным участием «Геоэкология: теория и практика» (ноябрь 2022 года, г. Москва); Международный научный симпозиум

«Неделя Горняка-2023» (февраль 2023 года, г. Москва); XXXIV Молодежная научная школа-конференция, посвященная памяти член-корреспондента АН СССР К.О. Кратца и академика РАН Ф.П. Митрофанова «Актуальные проблемы геологии, геофизики и геоэкологии» (октябрь 2023 года, г. Санкт-Петербург); XXII Всероссийская научно-практическая конференция «Приоритетные и перспективные направления российской науки в условиях геополитической нестабильности», (сентябрь 2023 года, г. Рязань).

**Реализация результатов работы.** Диссертационное исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSRW-2024-0005).

**Личный вклад автора** заключается в постановке цели и задач диссертационного исследования; анализе отечественной и зарубежной научной литературы по теме исследования; проведении мониторинга техногенного массива доменного производства; проведении полевых исследований по установлению причин трансформации техногенного массива и отбора проб для дальнейшего лабораторного анализа; обосновании невозможности использования отвального доменного шлака по существующим направлениям его утилизации; проведении лабораторных исследований по определению состава отвального доменного шлака; проведении лабораторных исследований по определению состава фильтрата полигонов ТКО, а также необходимой дозы внесения доменного шлака при его стабилизации; разработке технологического решения по утилизации отходов производства чугуна; оценке эколого-экономической эффективности предлагаемого средозащитного мероприятия.

**Публикации.** Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 8 печатных работах (пункты списка литературы № 63 – 64, 76 – 78, 81, 146 – 147), в том числе в 2 статьях – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК), в 2 статьях – в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus.

Получено 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ (Приложение Б).

**Структура работы.** Диссертация состоит из оглавления, введения, 4 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 163 наименований. Диссертация изложена на 163 страницах машинописного текста, содержит 53 рисунка, 30 таблиц, 6 приложений.

**Благодарности.** Автор выражает глубокую благодарность и искреннюю признательность научному руководителю д.т.н., профессору Пашкевич М.А. за научное руководство над работой. За помощь в проведении исследований и ценные научные консультации директору НЦ «Экосистема» к.т.н., доценту Матвеевой В.А., сотрудникам НЦ и всему коллективу кафедры геоэкологии Горного университета.

## **ГЛАВА 1 ПРОБЛЕМА ОБРАЗОВАНИЯ И НАКОПЛЕНИЯ ОТХОДОВ ПЕРЕДЕЛА ЧУГУНА И СТАЛИ**

В современном мире одним из важнейших факторов развития государства является наличие производственного сектора. Нарастающая интенсивность процессов производственной деятельности способствует развитию городских агломераций и как следствие повышению уровня жизни населения за счет увеличения числа рабочих мест, а также количества и качества производимых потребительских товаров. Независимо от размеров практически все государства стремятся создать необходимые и благоприятные условия для развития региона и экономики. Развитие производственного сектора сопровождается непрерывным потреблением минерального сырья, что приводит к неуклонному росту числа предприятий промышленной отрасли.

Промышленность является крупнейшей отраслью в экономике России, обеспечивая около 32% внутреннего валового продукта. Так, по данным Росстата, по итогам 2024 года объём промышленного производства в Российской Федерации вырос на 4,6% по сравнению с предыдущим годом<sup>1</sup>.

В промышленности России выделяют две основные отраслевые группы – добывающую и обрабатывающую [4]. К добывающим отраслям относится добыча топлива и сырья для их дальнейшей переработки на обрабатывающих предприятиях [101]. Обрабатывающая промышленность представлена широким перечнем отраслей – нефтеперерабатывающая и химическая промышленности, черная и цветная металлургии, машиностроение и электроэнергетика [19]. Добыча полезных ископаемых за 2024 год по данным Росстата выросла на 1,3% относительно предыдущего года, а обрабатывающие производства нарастили выпуск на 14%.

Негативным фактором увеличения темпов освоения месторождений и их разработки, добычи и переработки полезных ископаемых является их непрерывное воздействие на окружающую среду. К основным аспектам этого воздействия

---

<sup>1</sup> Промышленное производство в России. Стат.сб. М.: Росстат. 2023. 259 с.

относится: загрязнение воздушной среды выбросами пыли и газов; загрязнение воды химическими реагентами, нефтью, тяжелыми металлами, с последующим уничтожением экосистем; литосферные повреждения, деградация земель и эрозия почв, приводящие к разрушению мест обитания биотических компонентов экосистем; тепловое загрязнение с выделением значительного количества тепла в атмосферу или гидросферу [106, 38, 47]. Но основным фактором негативного воздействия промышленного сектора на природную среду является постоянное увеличение объемов образования отходов. Особенно это характерно для предприятий минерально-сырьевого комплекса, где при добыче и переработке полезных ископаемых образуются и накапливаются многотоннажные отходы – вскрышные породы, хвосты обогащения, отходы переработки и прочее [59]. Значимое положение в образовании и накоплении отходов производства занимает металлургическая промышленность, прирост производства которой в 2023 году составил 9,5% по отношению к прошлому году [84]. По статистическим данным Росстата, в настоящее время утилизируется и обезвреживается всего лишь 50% образующихся отходов металлургического производства, что приводит к их накоплению в виде техногенных массивов (рисунок 1.1) [42].

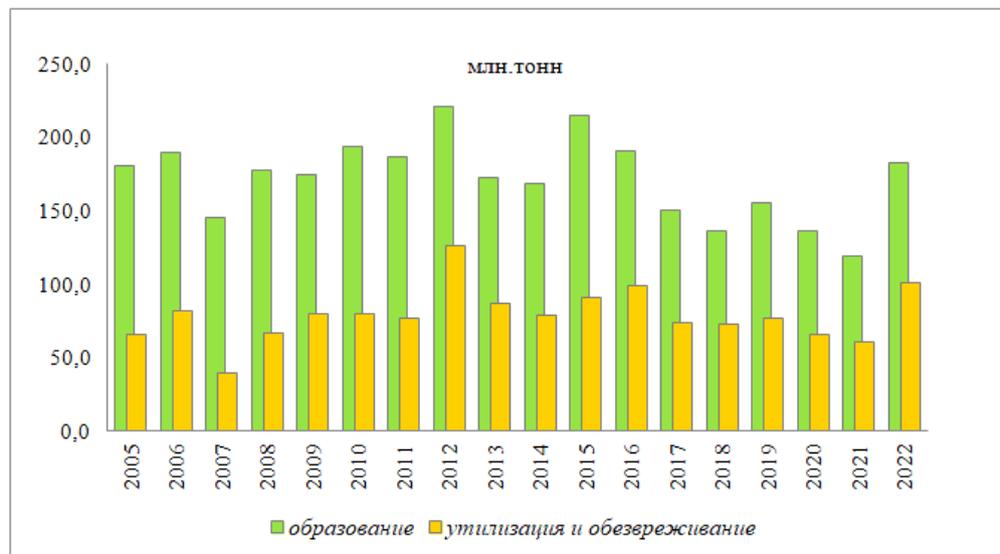


Рисунок 1.1 – Количество образованных, утилизированных и обезвреженных отходов в процессе металлургического производства по годам

Черная металлургия специализируется на переработке железной руды с дальнейшим получением чугуна, за чем следует процесс выплавки стали, и далее

— формирование металлопроката. Объем выплавки чугуна в России в 2024 году по данным Росстата составил 51,2 млн тонн, а стали 70,7 млн тонн, что привело к образованию свыше 70 млн тонн сопутствующих отходов. Отходами предприятий чёрной металлургии являются шлаки и шламы, отходы коксохимического производства, загрязнённые сточные воды, скрап, окалины, бой огнеупоров, мусор и прочее, что оказывает негативное воздействие на все компоненты природной среды [96, 20]. На каждом этапе производства от добычи железных руд до получения чугуна и стали образуются сопутствующие отходы (рисунок 1.2).

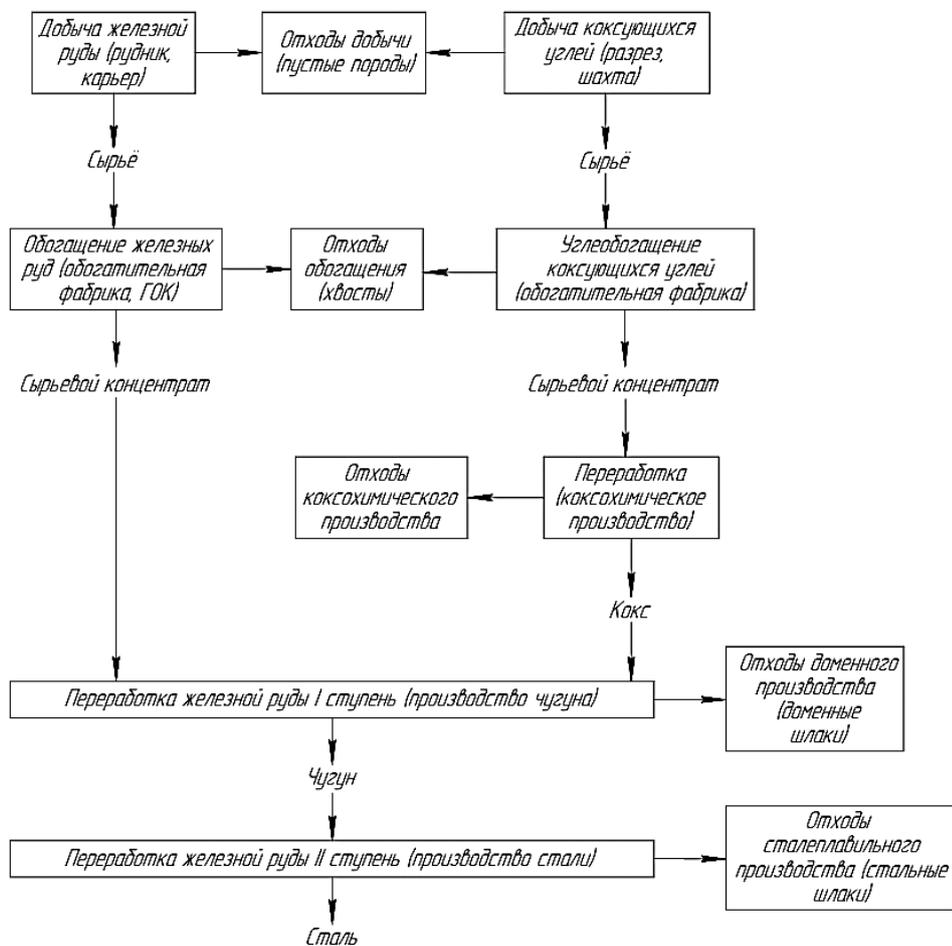


Рисунок 1.2 – Схема образования отходов при производстве чугуна и стали

Наибольшую часть отходов составляют шлаки, являющиеся побочным продуктом при выплавке чугуна и стали. Металлургические шлаки классифицируют по видам выплавляемого металла. Их можно разделить на две основные группы: шлаки, образующиеся при переделе чугуна – доменные; шлаки, образующиеся при выплавке стали – сталеплавильные. При этом образование доменного шлака на сегодняшний день может достигать 40-60% от общей массы

получаемого чугуна, а сталеплавильного – 10-20% от массы получаемой стали [138]. В шлаковых отвалах Российской Федерации хранится миллионы тонн шлака, занимая значительные площади.

### 1.1 Образование металлургических шлаков

При производстве чугуна и стали количество и состав образуемого шлака зависит от исходной руды и самого производства. Доменные шлаки, образующиеся при переделе чугуна, подразделяются на гранулированные и отвальные в зависимости от скорости их охлаждения; сталелитейные шлаки, образующиеся при выплавке стали, на мартеновские, конверторные и электросталеплавильные в зависимости от агрегата, в котором выплавляется сталь (рисунок 1.3) [154].

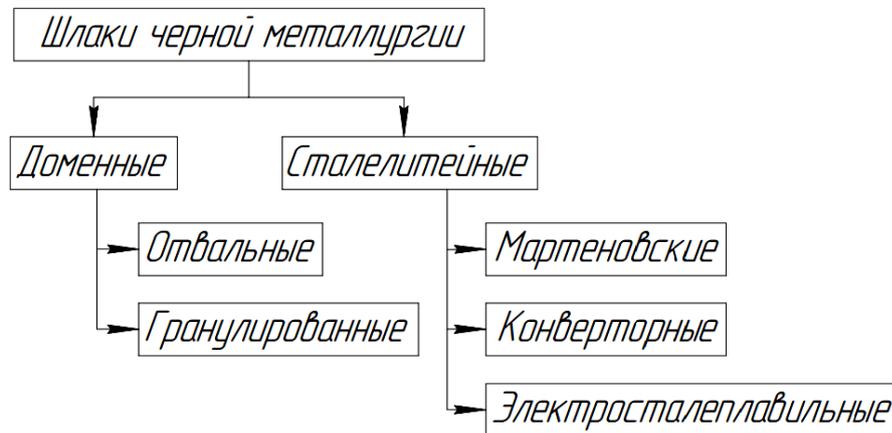


Рисунок 1.3 – Виды шлаков, образующихся в черной металлургии

Важнейшими функциями шлака при выплавке черных металлов являются [148]:

- Связывание примесей чугуна – кремния, фосфора, серы и прочих, удаление которых возможно только после их окисления и перехода из металла в шлак;
- Передача кислорода к металлу для ускорения процессов окисления;
- Передача тепла металлу;
- Защита металла от газов.

### 1.1.1 Доменное производство

Основным агрегатом для получения чугуна из смеси шихтовых материалов, представленных железной рудой, флюсом и топливом, является доменная печь (рисунок 1.4). Сущность процесса доменной плавки заключается в восстановлении оксидов железа исходной руды углеродом сгорающего топлива [69].

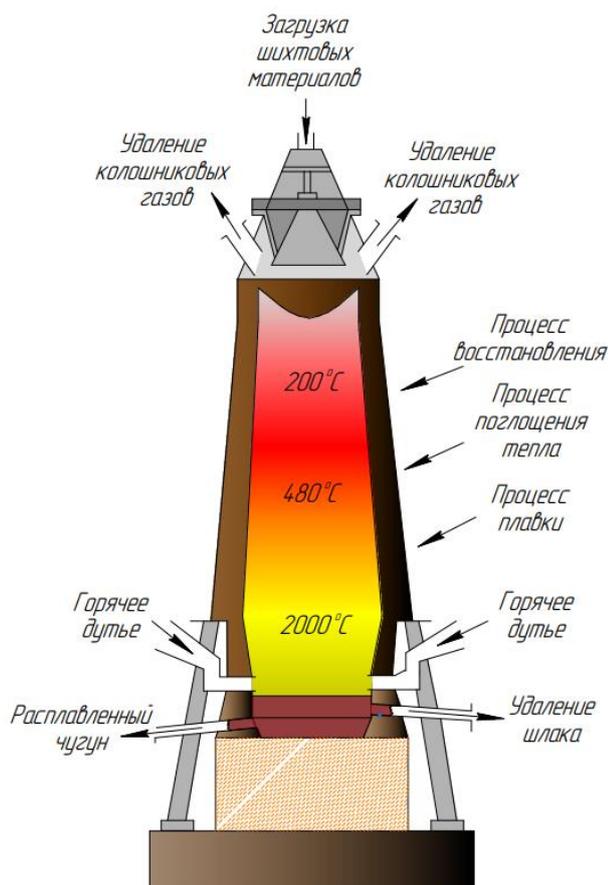


Рисунок 1.4 – Схема выплавки чугуна в доменной печи

Железорудные материалы до загрузки в доменную печь проходят специальную рудоподготовку: дробление или окускование для достижения оптимального размера материала; усреднение для уменьшения колебаний концентраций веществ в руде; обогащение для снижения содержания пустой породы [17]. Железная руда содержит железо в различных формах – в виде оксидов  $Fe_3O_4$  и  $Fe_2O_3$ , гидроксидов  $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ , карбонатов  $FeCO_3$  и прочих, а также пустую породу, представленную в основном следующими оксидами –  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  [129].

Топливо выполняет следующие основные функции [43]:

- Разогрев шихтовых материалов и интенсификация протекающих химических реакций при плавлении;
- Восстановление оксидов железа и других элементов;
- Обеспечение газопроницаемости столба шихты.

В доменном процессе необходимо применение твердого топлива, обладающего высокой теплотой сгорания и восстановительной способностью, а также прочностью и термостойкостью для достижения нижних слоев доменной печи без образования мелких фракций [115]. Помимо прочего на выходе должно образовываться минимальное количество золы, особенно оксидов кремния и алюминия. Существующие в естественном виде топлива не удовлетворяют вышеперечисленным требованиям, что создало необходимость изготовления специализированного материала – кокса [136]. Кокс является основным топливом, используемым в мировой практике при выплавке чугуна.

Для выполнения своих функций шлак должен иметь определенный химический состав и текучесть, что достигается использованием флюса [132]. Температура плавления оксидов, слагающих пустую породу, может составлять 1700°C и выше, что невозможно реализовать в условиях эксплуатации доменной печи. При определенном соотношении оксидов, слагающих основную часть пустой породы руды, посредством добавления того или иного флюса образуются соединения, температура плавления которых составляет 1300°C, что позволяет отделить полезную часть от пустой. В зависимости от состава рудной шихты применяется тот или иной флюс – основной, кислый или глиноземистый. В большинстве случаев добываемая руда содержит кислую пустую породу, что подразумевает применение основного флюса, представленного известняком [151].

Таким образом, при сгорании кокса в нижней части доменной печи образуются газы горения, представленные CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и другими. Далее газы начинают подниматься вверх и отдавать свое тепло загружаемым шихтовым материалам, опускающимся в нижнюю часть печи под силой собственного веса, где происходит освобождение пространства за счет сгорания, ранее загруженных топлива, руды и флюса [69].

Восстановление железа из руды в результате взаимодействия с углеродом кокса и выделяющимся оксидом углерода происходит по мере опускания шихты в печи (рисунок 1.5) и зависит от температурного режима (1.1):

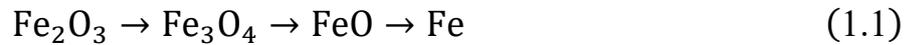
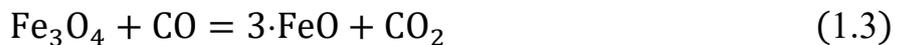


Рисунок 1.5 – Химический процесс образования чугуна и доменного шлака

До достижения температур в 700-900°C восстановление происходит за счет реакций (1.2-1.4):

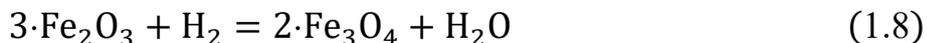


При достижении уровня в печи с температурой плавки 1000-1200°C углекислый газ начинает взаимодействовать с углеродом кокса и происходит восстановление по реакциям (1.5-1.6):



Часть железа руды восстанавливается водородом, образующимся при разложении паров воды. Наличие воды обусловлено влажностью шихтовых

материалов, при нагревании которых влага из жидкого состояния переходит в газообразное с образованием водяного пара. Восстановление оксидов железа водородом происходит по следующим реакциям (1.7-1.10):



Железо после восстановления из руды начинает активно взаимодействовать с оксидом углерода, что приводит к образованию карбида железа (1.11):



Помимо железа в доменном процессе происходит восстановление марганца, кремния, фосфора, серы и пр. Марганец восстанавливается от высшего оксида  $\text{MnO}_2$  к низшему  $\text{MnO}$ . Часть  $\text{MnO}$  при взаимодействии с углеродом кокса преобразуется в карбид  $\text{Mn}_3\text{C}$  и растворяется в железе, а часть переходит в шлак. Кремний также частично восстанавливается из оксида  $\text{SiO}_2$  и переходит в железо, а оставшаяся часть попадает в шлак. Фосфор из шихтовых материалов полностью восстанавливается из  $(\text{FeO})_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  и  $(\text{CaO})_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  и переходит в чугуны, а небольшая часть может попасть в шлак [89].

Особое внимание уделяется извлечению из чугуна серы, как вредной примеси, ухудшающей качество конечного продукта [143]. Лишь малая доля (5-10%) серы удаляется при нагреве шихты. Большая часть же переходит в шлак благодаря использованию флюса с повышенным содержанием оксида кальция с образованием таких соединений, как  $\text{CaS}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  [91].

В шихтовых материалах помимо ранее рассмотренных элементов могут содержаться оксиды алюминия, кальция, магния, никеля, кобальта, меди, свинца, цинка, хрома, титана, ванадия, калия, натрия и других [112]. Оксиды кальция, магния и алюминия не восстанавливаются и полностью переходят в шлак. Оксиды цинка, никеля, меди и кобальта полностью восстанавливаются и переходят в чугуны, и лишь их небольшая часть может содержаться в шлаке. Не восстановленная часть оксидов хрома, ванадия и титана также переходит в шлак, а восстановленный

свинец накапливается в печи, не растворяясь в чугуна из-за разности плотностей. Калий и натрий не восстанавливаются, а частично испаряются и переходят в шлак [119].

В процессе выплавки чугуна происходит несколько этапов образования шлаков [89]. На начальной стадии шлакообразования в результате плавления легкоплавких соединений образуется первичный шлак. Перемещаясь в зоны с повышенными температурами, шлак нагревается, а его химический состав непрерывно меняется вследствие восстановления железа и марганца из оксидов и растворения в шлаке CaO и MgO из флюса. После растворения в шлаке золы прогоревшего кокса и остатков флюса, а также окончательного перехода серы из чугуна в шлак, образуется конечный шлак.

Основными реакциями образования шлака является термическое разложение флюса, представленного известью, с последующим образованием силиката кальция (1.12-1.13):



Таким образом, конечными продуктами доменной плавки являются чугун – железо с примесями углерода, марганца, кремния, фосфора и серы, и шлак – сплав оксидов пустой породы руды, флюсов и золы кокса. Попутно также происходит образование и выделение колошникового газа и пыли. За счет разности плотностей конечного материала обеспечивается разделение фаз и накопление шлака на поверхности жидкого чугуна. Образованные продукты плавки через отдельные летки выпускаются для дальнейшей обработки.

### 1.1.2 Свойства доменных шлаков

Состав и свойства полученного шлака зависят от химического и минерального состава железной руды, золы кокса, добавляемого флюса, а также эксплуатационного состояния самой печи [70].

Основными образующими оксидами шлаков доменного производства являются оксиды кремния, кальция, алюминия, магния, железа и марганца (таблица

1.1) [145]. В состав может входить также сера, титан, ванадий, хром, кобальт, никель, медь, цинк и прочее.

Таблица 1.1 – Химический состав шлаков доменного производства [55]

Массовая доля компонентов доменного шлака, %							
SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	S
27,0-45,0	32,0-48,0	7,0-20,0	3,0-20,0	0,5-3,0	0,3-0,8	0,2-3,0	0,5-3,0

Доменные шлаки характеризуются модулем основности  $M_o$ , представляющий собой соотношение суммы основных оксидов (CaO и MgO) к сумме кислотных (SiO<sub>2</sub>) и амфотерных (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) оксидов, по которому они подразделяются на основные ( $M_o > 1$ ), нейтральные ( $M_o = 1$ ) и кислые ( $M_o < 1$ ) [135]. При высоком нагреве печи в результате перехода большего количества кремния в чугун за счет его восстановления основность шлака повышается. Количество FeO в шлаке также понижается при высокотемпературном режиме за счет его восстановления и перехода в чугун. В кислых и низкотемпературных шлаках содержится сравнительно большое количество SiO<sub>2</sub> и FeO. В изломе основной шлак имеет светлую матовую поверхность, в то время как в изломе кислого шлака поверхность представляет собой стекловидный, блестящий, с переходом от серого цвета в черный.

Минеральный состав шлаков зависит от их основности [103]. В основных шлаках преобладающими фазами являются группа мелилита, представленный окерманитом  $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$  и геленитом  $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ , а также двухкальциевый силикат  $2CaO \cdot SiO_2$ . В кислых шлаках в дополнение к группе мелилита добавляется волластонит  $\beta CaO \cdot SiO_2$  и анортит  $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ . Также шлаки содержат серу в виде сульфидов CaS, MnS, FeS и MgS. Шлаки, имеющие высокое содержание MgO, имеют склонность к образованию периклаза. Такие шлаки не выполняют своих металлургических функций из-за высокой вязкости в доменном процессе.

К основным свойствам шлака, оказывающим значительное влияние не только на металлургический процесс, но и на возможность его дальнейшего

использования, относятся поверхностное и межфазное натяжение, плотность, вязкость, газонасыщенность и прочее [40].

Наиболее важным свойством шлака является его вязкость, влияющая на массу примесей и скорость их переноса в шлаковый расплав, газопроницаемость шлаков, и в целом на кинематику металлургических процессов [108].

В процессе доменной плавки шлаки взаимодействуют с печной атмосферой и могут растворять в себе содержащийся газ. Так, вносимая преимущественно вместе с коксом сера, присутствует в основном в виде соединений  $H_2S$  и  $CaS$  и подвергается непрерывным фазовым превращениям из конденсированной формы в газовую и наоборот [52]. Газовая фаза серы растворяется в шлаках с образованием сульфидов, причем основные шлаки имеют наилучшую способность газопоглощения. Помимо серы в шлаке возможно наличие азота и водорода. Наличие водорода связано с растворенным водяным паром в шлаке.

При охлаждении шлака происходит процесс дегазации. Но вследствие быстрого изменения вязкости шлака часть газов остается в виде пузырьков – сероводород, оксиды углерода, азот и водяные пары [98]. Помимо прочего возможно образование вторичных газов при взаимодействии с воздухом и парами воды в момент охлаждения.

При охлаждении шлаки склонны к самопроизвольным распадам, что значительно усложняет его переработку и дальнейшее вторичное использование. В доменных шлаках происходят силикатный и сульфидный распады [89].

Силикатный распад происходит из-за присутствия в шлаке  $C_2S$ , существующего в различных кристаллических формах в диапазоне температур от 0 до  $1400^{\circ}C$  [131]. Силикатный распад происходит при переходе  $C_2S$  из  $\beta$ -формы в  $\gamma$ -форму в диапазоне температур  $630-680^{\circ}C$ , что сопровождается увеличением объема материала на 10-12%. [81] Интервал времени перехода зависит от многих факторов, основными из которых являются количество и виды примесей, а также скорость охлаждения расплава (рисунок 1.6). Иногда распад может происходить спустя длительное время после охлаждения.

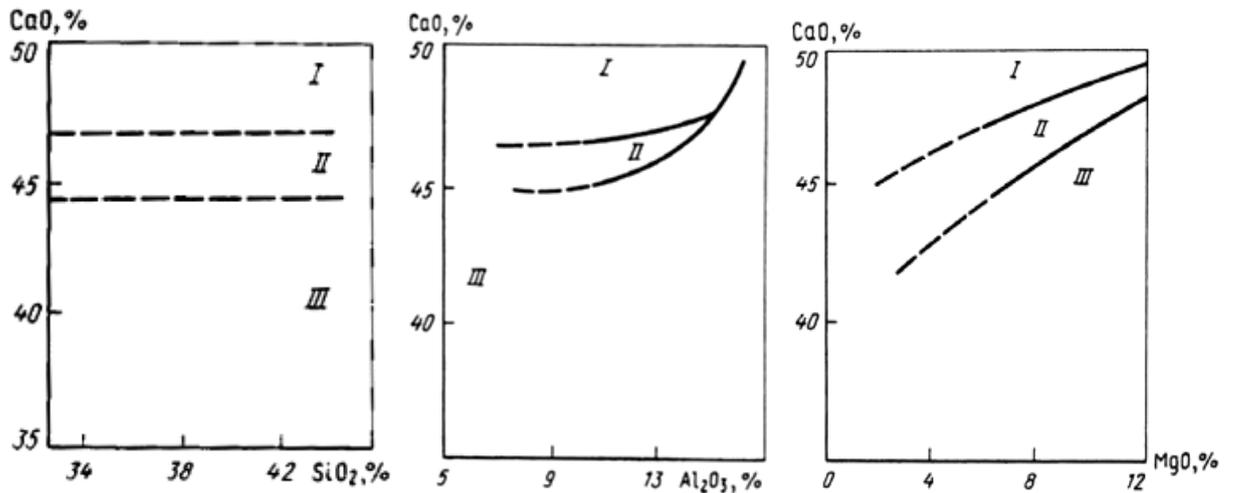


Рисунок 1.6 – Зависимость устойчивости шлака от соотношения содержания CaO к SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgO: I – область полностью распадающихся шлаков; II – область склонных к распаду шлаков; III – область стабильных шлаков [89]

Силикатному распаду подвержены шлаки с повышенным содержанием CaO в диапазоне 45-50%, но при увеличении Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgO они сдвигаются в область устойчивых. Например, при содержании Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> свыше 15% или MgO свыше 12% шлак может содержать до 50% CaO и быть не распадающимся.

Сульфидный распад обусловлен наличием в доменных шлаках сульфидов кальция, железа и марганца [159]. При взаимодействии шлака с водой происходит полный гидролиз металлов (M) с образованием их гидроксидов и выделением сероводорода (1.14):



Сульфидный распад сопровождается увеличением в объеме шлака на 30-40%. Критерием оценки устойчивости шлаков к данному виду распадов является содержание в нем FeO и MnO не более 1,5-3%, а также S не более 0,5-2,0%.

Также доменные шлаки различаются по активности – способности схватываться в присутствии воды, проявляющейся при дроблении и последующем увлажнении [53]. Оценка шлака производится по модулю активности, определяемому как отношение процентного содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> к SiO<sub>2</sub>. Также модуль активности определяется фазовым состоянием шлака, который зависит от способа и скорости его остужения.

Доменные шлаки подразделяют на гранулированные и отвальные. При грануляции происходит резкое охлаждение шлакового расплава с дальнейшим получением мелкозернистой стеклообразной продукции. Известны три основных способа грануляции шлака: мокрый способ, основанный на образовании гранул за счет соприкосновения расплава с водой; полусухой способ с применением небольшого количества воды и дальнейшей грануляцией в барабане; сухой способ – вылеживание шлака в бункерах с обдувкой потоком газа и его дальнейшее диспергирование грануляторами. Отвальные шлаки охлаждаются естественным способом без применения воды или газа для охлаждения. Более высокой активностью обладают шлаки гранулированные, использование которых широко распространено как в России, так и за рубежом. Отвальные шлаки накапливаются в шлакохранилищах.

### **1.1.3 Сталелитейное производство**

При производстве стали возможно прямое восстановление железа из руды или передел чугуна, полученного в ходе доменного процесса с содержанием углерода порядка 2% [37].

Применение технологий по производству губчатого железа путем прямого восстановления руды, минуя доменный процесс, является затратным, а продукт имеет сравнительно много примесей. Типовой процесс восстановления железа предполагает подачу природного газа метана, разложенного на смесь восстановительных газов – оксида углерода и водорода, в высокотемпературный реактор совместно с железной рудой. Для достижения чистого по примесям продукта необходимо использование богатого железнорудного сырья с содержанием железа не менее 70%, что невозможно в современных условиях мировых запасов. Таким образом, в технологии производства стали еще долго будет использоваться передел чугуна.

Сущность сталелитейного производства из передела чугуна заключается в снижении содержания углерода и примесей в чугуне путем их окисления и дальнейшего перевода в шлак. Выделяют три основных способа производства

стали в зависимости от используемого агрегата – мартеновский, конвертерный и электроплавильный [134, 122].

Мартеновский способ осуществляется в специальных печах с использованием в качестве сырья передела чугуна с добавлением металлического лома и железной руды для ускорения процессов окисления примесей [117, 153]. Первоначально происходит нагревание шихты и жидкого чугуна, за счет чего происходит окисление и перевод таких примесей, как кремний, фосфор и марганец в шлак. Для окисления углерода в печь поступает кислород из горючих газов и оксидов железной руды, что вызывает газообразование с выделением CO и закипание расплава. Одновременно создаются условия и для перехода в шлак из металла серы, образуя соединение CaS. Данный способ вытеснен кислородно-конвертерным и электроплавильным. Доля мировой стали, выплавленной мартеновским способом, по данным за 2021 год составила 0,3% от общего объема.

Основным агрегатом для выплавки стали электроплавильным способом является дуговая печь с тремя цилиндрическими электродами из графита, по которым подводится электрический ток (рисунок 1.7) [113]. Между электродами и шихтой возникает электрическая дуга. При прохождении электрического тока температура в печи повышается до уровня, достаточного для плавки металла. Слив шлака происходит через рабочее окно, а стали – через сливной желоб. Существует две технологии плавки в дуговой печи – без окисления и с окислением примесей. Ежегодно доля выплавки стали в электропечах увеличивается. Данным способом возможно получение высококачественной стали из разнообразного сырья (металлический лом, шлаки и т.д.), но за счет повышенного расхода электроэнергии, что увеличивает себестоимость продукции.

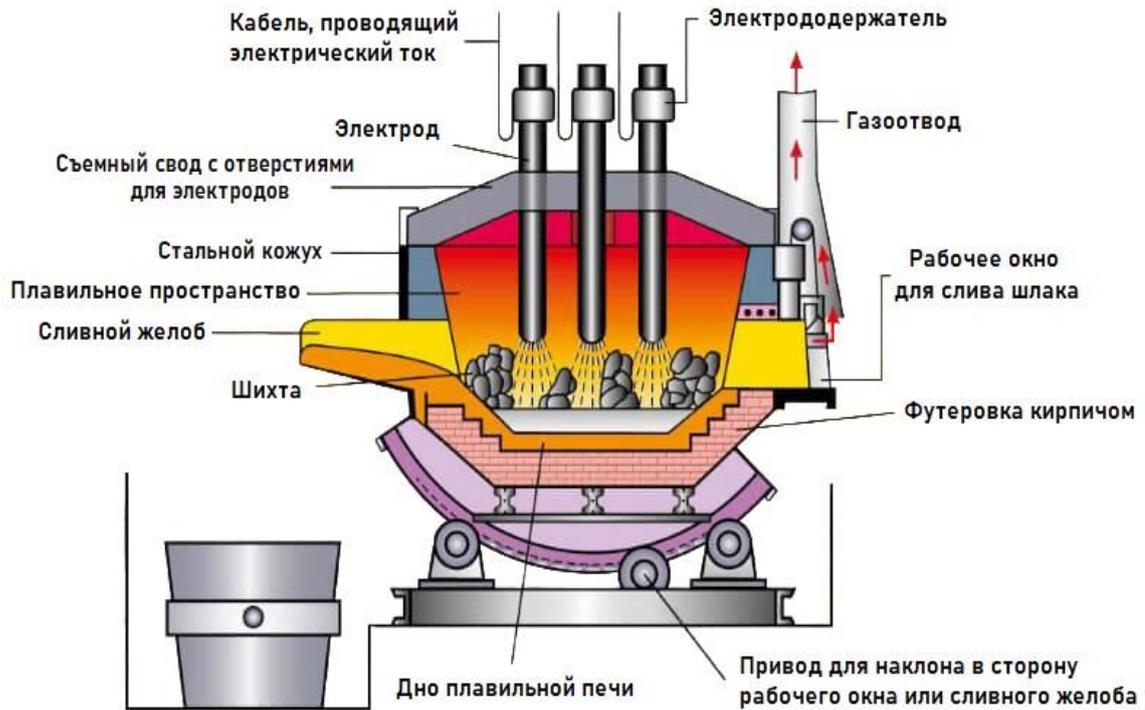


Рисунок 1.7 – Электросталеплавильная дуговая печь

Широкое распространение получил конвертерный способ выплавки стали, отличающийся высокой производительностью. Способ основан на продувке чугуна в сосудах-конвертерах сжатым воздухом или кислородом через фурмы (рисунок 1.8) [160]. Сталь образуется посредством окисления примесей чугуна (Si, Mn, C и прочих) кислородом и дальнейшим их выводом из расплава и переводом в шлак.

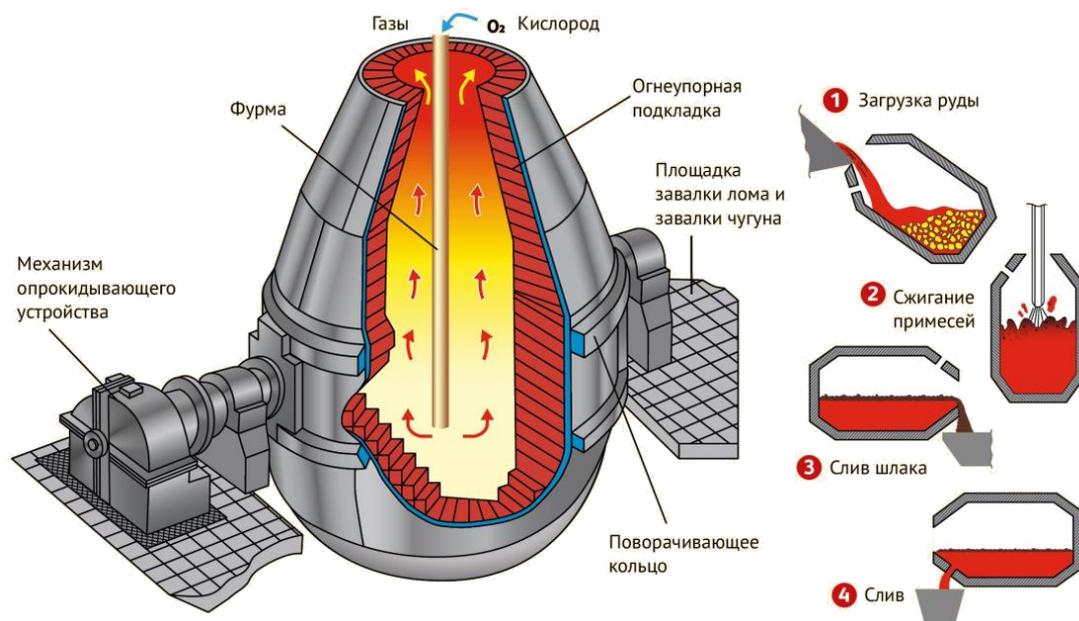


Рисунок 1.8 – Сосуд-конвертор для выплавки стали

Конверторный способ не требует топлива, так как тепла, выделяющегося при окислении углерода, достаточно для плавления стали. Слив стали происходит через специальную летку, а слив шлака через горн сосуда, через который изначально поступает шихта. На 2020 год 70% мирового объема выплавляемой стали производилось конверторным способом. Недостатками данного способа является ухудшение стали пузырьками при окислении воздухом, загрязнение шлаками и недожогом углерода.

### 1.1.4 Свойства сталеплавильных шлаков

Сталеплавильные шлаки являются сопутствующим продуктом при выплавке стали. Они образуются при взаимодействии поступающего в плавильный агрегат кислорода с примесями чугуна и различных добавок, применяемых для улучшения процесса плавки. Шлак накапливает в себе вредные для стали примеси – фосфор и серу. Кроме того, вместе с вредными примесями, в шлак могут переходить ценные элементы и сам металл, что затрудняет его вторичное использование.

По видам производства стали шлаки подразделяют на мартеновские, конверторные и электросталеплавильные. Химический состав таких шлаков отличается и зависит от времени выпуска относительно процесса плавки – первичные и конечные (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Химический состав шлаков сталелитейного производства [124]

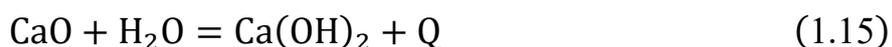
Классификация шлака		Массовая доля компонентов шлака, %					
По виду производства	По времени выпуска	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	FeO + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Мартеновский	первичный	18-34	24-38	3-5	6-12	6-11	9-27
	конечный	14-20	36-53	2-9	8-18	4-23	10-22
Конверторный	–	6-17	41-54	2-5	5-11	12-15	11-29
Электро-сталеплавильный	первичный	18-21	30-34	3-9	10-16	1-4	12-24
	конечный	18-22	40-55	5-10	12-16	1-5	1-4

Основными шлакообразующими оксидами являются CaO и SiO<sub>2</sub>. Модуль основности ( $M_o$ ) сталеплавильных шлаков рассматривается как отношение оксида кальция к оксидам кремния, алюминия и фосфора, где при  $M_o < 1,5$  шлак считается низкоосновным, при  $1,5 < M_o < 2,5$  – среднеосновным, при  $M_o > 2,5$  – высокоосновным.

Минералогический состав сталеплавильных шлаков отличается разнообразием и зависит от его и вида производства основности. К главным минералам можно отнести двухкальциевый силикат  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , мервинит  $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ , двухкальциевый феррит  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , железистый геленит  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ , периклаз и свободную известь, а также серу в виде сульфидов  $\text{CaS}$ ,  $\text{MnS}$  и  $\text{FeS}$  [83].

Для шлаков сталеплавильного производства характерны такие виды распадов, как силикатный, известковый, магнезиальный, а также железистый [45].

Известковый распад происходит вследствие гидратации непрореагировавших включений свободной извести с образованием гидроксида кальция. Источником свободной извести в шлаке является добавляемый в ходе плавки стали флюс. Данная реакция является экзотермической и сопровождается выделением энергии (1.15):



В процессе гидратации объем включений увеличивается, что приводит к растрескиванию шлака [82]. Снизить вероятность протекания процесса распада возможно за счет увеличения скорости охлаждения шлака.

Сталеплавильные шлаки, как и доменные, подвержены силикатному распаду, но в меньшей степени. Оксиды, образующихся в шлаке при выплавке стали, являются стабилизаторами при переходе двухкальциевого силиката из  $\beta$ -формы в  $\gamma$ -форму. Так, при содержании в шлаке  $\text{P}_2\text{O}_5$  свыше 0,5% считается, что шлак устойчив к силикатному распаду.

Еще один вид распада, присущий сталеплавильным шлакам, происходит в процессе гидратации включений периклаза и называется магнезиальным. Периклаз постоянно присутствует в составе сталеплавильных шлаков, так как сырье для выплавки стали содержит высокое значение  $\text{MgO}$ . Данный распад может происходить спустя много лет и даже при разработке старых отвалов, так как оксид магния гидратирует с невысокой скоростью. Данный процесс также сопровождается увеличением материала в объеме и его растрескиванием.

## 1.2 Влияние шлака на компоненты среды

Металлургические шлаки являются отличной заменой природным материалам, применяющимся в строительстве. Но не все шлаки могут быть использованы вследствие своего нестабильного состава. Шлаки, применение которых затруднено или экономически не выгодно, размещают на специализированных площадках – отвалах.

За время существования металлургических заводов на территориях предприятий и за их пределами сформировались шлакостержащие техногенные массивы, занимающие земельные площади более 1 млн га [15]. В отвалах накоплено свыше 100 млн тонн доменных и сталеплавильных шлаков, оказывающих негативное воздействие на все компоненты природной среды – атмосферный воздух, подземные и поверхностные воды, а также почвенно-растительный покров путем распространения вредных и опасных элементов с атмосферными осадками и ветровыми потоками (рисунок 1.9). Причем влияние оказывают как недавно сформированные отвалы, так и уже выведенные из эксплуатации.



Рисунок 1.9 – Влияние шлакового отвала на компоненты природной среды

Раскаленный шлаковый расплав сливается в траншеи для последующего охлаждения. Остывший материал разрабатывается, перегружается и транспортируется для дальнейшего складирования в отвалах или вторичного использования. Вышеперечисленные процессы, в основном, оказывают негативное

воздействие на компоненты природной среды вследствие выбросов пыли и газов. В зависимости от метеорологических условий пылевидная форма шлаков мигрирует на различные расстояния, оседая на поверхности почв и водоемов, угнетая флору и фауну, а также оказывая воздействие на здоровье людей. В результате водной эрозии водорастворимые компоненты шлака мигрируют в подземные поверхностные воды.

Экологически опасным компонентом металлургических шлаков является сера и ее производные [41]. При охлаждении шлака способом мокрой грануляции с применением воды в качестве хладагента сера переходит в атмосферный воздух в виде  $\text{H}_2\text{S}$  (1.16):



Помимо воздушной среды, мокрая грануляция наносит вред водным ресурсам. Зачастую расположение отвалов выбирают рядом с открытыми водоемами, так как необходимое количество воды на грануляцию тонны шлака составляет порядка  $3,5 \text{ м}^3$ . Это приводит к ухудшению качества и потерям воды при ее заборе и испарении в момент взаимодействия с раскаленным шлаком. Воды, использованные в процессе грануляции, имеют щелочную среду, повышенную температуру ( $50\text{-}80^\circ\text{C}$ ) и содержат взвешенные вещества. Сброс такой воды без предварительной очистки вызывает химическое, тепловое и механическое загрязнения [102].

Реализация способа естественного охлаждения шлака в траншеях без применения воды минимизирует выделение сероводорода. При этом его выделение полностью не исключается и усиливается во время выпадения атмосферных осадков. При использовании безводного способа охлаждения шлака другой проблемой на производственных объектах становится повышенное пылевыведение и длительное нарушение температурного режима территорий, прилегающих к техногенному массиву. Кроме того, под воздействием атмосферных осадков происходит выщелачивание ионов тяжелых металлов и их миграция, что приводит к формированию геохимических аномалий в почвенно-растительном покрове и грунтовых водах [97].

Помимо вышеперечисленных факторов негативного воздействия складированного шлака, немаловажной проблемой остается отчуждение значительной части земельных площадей под отвалы, а также под строительство подъездных дорог и построек различного назначения.

### **1.3 Направления использования металлургических шлаков**

По данным на 2023 год, на предприятиях чёрной металлургии в России ежегодно образуется свыше 70 млн тонн шлаков. Металлургические шлаки содержат ряд полезных компонентов, которые могут быть эффективно использованы при создании вторичного продукта на их основе. На сегодняшний день применение шлаков в качестве вторичного материального компонента распространено как в России, так и за рубежом, поскольку они могут либо частично, либо полностью заменить традиционные виды материально-сырьевых ресурсов (рисунок 1.10) [58].

Анализ состава шлаков черной металлургии свидетельствует о том, что основными слагающими их частями являются полиметаллическая и минеральная составляющие [88]. Повышенное содержание недоизвлеченного железа в шлаке позволяет вторично использовать их после обогащения наравне с железной рудой при выплавке чугуна, а содержащиеся в значительных количествах ванадий, цинк, хром и другие металлы дополнительно могут быть извлечены. Минеральная же часть шлаков традиционно используется в строительной и дорожной отраслях, в производстве минеральной ваты, а также при рекультивации нарушенных земель в качестве нейтрализатора кислых почв и удобрения [79]. Недоизвлеченная полиметаллическая часть при вторичном использовании шлаков по существующим направлениям утилизации может служить причиной негативного воздействия материалов на их основе на окружающую среду за счет эмиссии подвижных форм металлов.

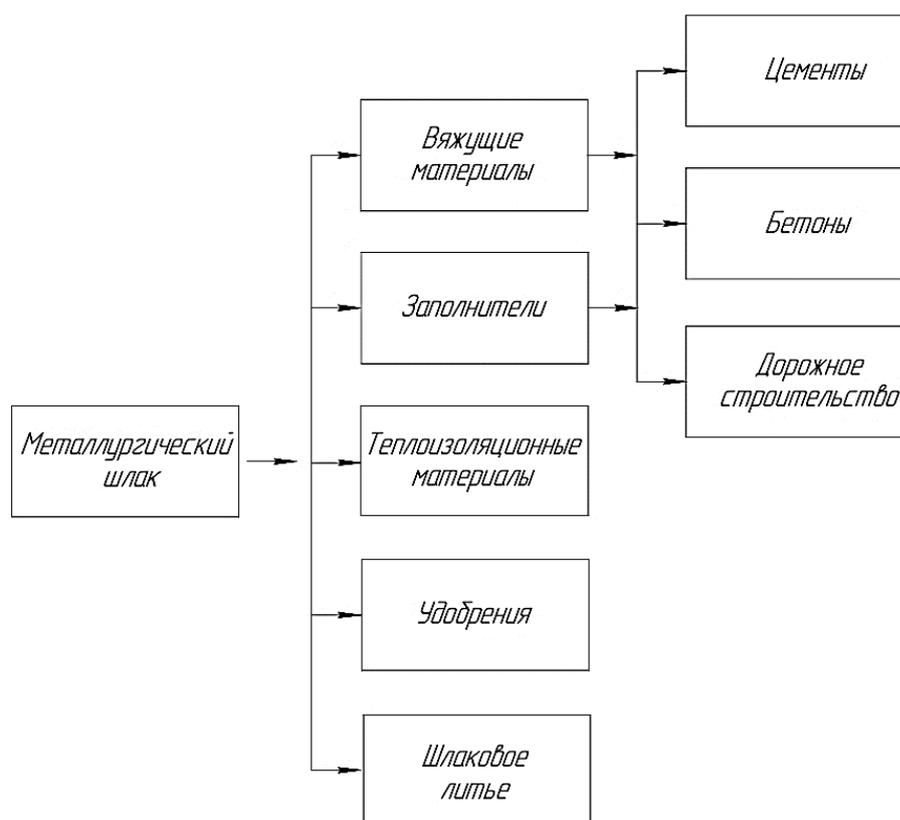


Рисунок 1.10 – Направления утилизации металлургического шлака

В развитых странах Европейского союза практически весь объем образующихся шлаков утилизируется – продукция создается непосредственно на территории металлургического предприятия, либо шлаки транспортируются на предприятия по производству материалов на их основе. В Европе образование шлаков черной металлургии составляет 18,4 млн тонн, из которых 86% используется по следующим направлениям: дорожное строительство, добавка к цементу и бетону, удобрения, гидротехническое строительство, доизвлечение полезных компонентов [155]. В США образуется 10 млн тонн металлургического шлака, из которых 85% используется [133]. В Австралии примерно 9% шлака отправляется в отвалы [139]. Япония в настоящее время является лидером по переработке металлургического шлака с показателем 98,4% и использует его в различных областях [126]. Китай производит около 50% чугуна и стали от мировых объемов и утилизирует около 70% образующегося металлургического шлака.

Несмотря на многотоннажное образование шлака в Российской Федерации вторично используется менее половины рассматриваемых отходов. В этой связи в течение последних десятилетий активно развивается создание новых направлений

их утилизации с целью повышения экологической безопасности функционирования металлургических производств и достижения экономического эффекта при замене ими природных материалов. Российскими учеными была предложена методика по анализу существующих технологий утилизации шлаков черной металлургии и разработке новых для достижения приемлемого экологического воздействия при их реализации (рисунок 1.11) [88].

Таким образом, при выборе технологии утилизации шлаков черной металлургии следует ориентироваться на следующие факторы: достижение минимального экологического ущерба при минимальных экономических затратах и технической возможности реализации.



Рисунок 1.11 – Возможность реализации технологии утилизации шлаков черной металлургии

### 1.3.1 Использование шлаков в строительной отрасли

Металлургические шлаки имеют схожие физико-химические свойства с горными породами, которые используются в строительной отрасли. Повышенное содержание кремнезема в составе шлаков приближает их к кислым горным породам, например, граниту, а повышенное содержание извести – к основным породам, например, базальту [150]. Также можно отметить схожесть его компонентного состава по содержанию в нем извести, кремнезема и глинозема с цементом. Именно поэтому к основным методам обращения с представленными отходами можно отнести их использование в качестве вяжущего материала или заполнителя при производстве цементов и бетонов.

#### *Вяжущие материалы*

Вяжущие вещества представляют собой материалы, которые при взаимодействии с водой или под действием других определенных факторов, например, температуры, образуют пластичную массу и в дальнейшем твердеют. По своему составу вяжущие вещества классифицируются на органические и минеральные [44]. Органические вяжущие находятся в вязкопластичном состоянии или переходят в него при определенных внешних факторах и затем приобретают прочностные характеристики. К таким вяжущим относятся битумы, дегти, полимеры и т.д. В строительстве наиболее перспективно использование минеральных вяжущих, представляющих собой порошкообразные материалы и образующие пластичную массу с дальнейшим твердением при затворении их водой. По среде, в которой необходимо применение вяжущего, можно классифицировать их на воздушные (известь, магнезия, гипс), гидравлические (цемент) и кислотостойкие (кварц, диабаз). Основными вяжущими в строительстве являются гидравлические материалы, способные сохранять свою прочность и в сухих условиях, и в воде [107].

Использование металлургического шлака в приготовлении цемента реализуется по двум направлениям: как техногенная активная минеральная добавка и как основное сырье. При этом с экономической точки зрения в качестве

минеральной добавки эффективно применение гранулированного доменного шлака, а в качестве основного сырья – отвального.

Традиционный цемент, представляющий собой неорганическое гидравлическое вяжущее вещество, состоит из карбонатных и глинистых горных пород с различными видами добавок. Цемент по количеству и виду содержащихся в нем активных минеральных добавок классифицируют на 6 типов [28]. Так наиболее распространенный в строительной отрасли портландцемент подразделяется на 0 (бездобавочный), I (портландцемент) и II (портландцемент с добавками) типы. Цемент III категории носит название шлакопортландцемент, а оставшиеся две группы – IV и V представляют собой пуццолановые и композиционные цементы, соответственно.

Химический состав металлургических шлаков позволяет замещать ими часть компонентов, входящих в состав цементного клинкера – глину и известняк. Для изготовления цементов в основном используются шлаки доменного производства. К основным шлакосодержащим вяжущим относится портландцемент и шлакопортландцемент, объем производства которых преобладают в общем объеме выпуска цементов. Содержание портландцемента и доменного шлака в каждом типе варьируется в определенном соотношении, которое представлено в таблице 1.3. Цементы типа 0, I и IV не содержат в своем составе шлаков.

Таблица 1.3 – Компонентный состав цемента [28]

Основные компоненты	Тип цемента и содержание в нем основных компонентов, масс. %						
	ЦЕМ II		ЦЕМ III			ЦЕМ V	
	A-III	B-III	A	B	C	A	B
Портландцемент	80-94	65-79	35-64	20-34	5-19	40-64	20-38
Доменный гранулированный шлак	6-20	21-35	36-65	66-80	81-95	18-30	31-49
Другие минеральные добавки	–					18-30	31-49
Другие вспомогательные компоненты	0-5						

Основными критериями оценки качества изготавливаемого цемента служат такие показатели как прочность на сжатие через 28 суток, водопотребность для

получения нормальной густоты материала, сроки схватывания, удобоукладываемость и его морозостойкость [90]. При введении в портландцемент до 35% доменного шлака в качестве активной минеральной добавки наблюдается снижение прочности материала в ранние сроки твердения при повышении способности сопротивляться коррозии и морозостойкости [49].

Производство портландцемента сопряжено с обжигом клинкера (смеси известняка и глины), что является процессом энергоемким и как следствие сопровождается значительными выбросами углекислого газа. В связи с этим возникает интерес к бесклинкерным вяжущим, сырьем для которого также может служить шлак черной металлургии, имеющий схожий состав с клинкерным материалом (таблица 1.4). Основным недостатком бесклинкерных вяжущих на основе шлака является их низкая гидравлическая активность при модуле основности шлака  $M_0$  менее 1, что обуславливает их медленное твердение и, как следствие, их невысокую прочность.

Таблица 1.4 – Сравнение химического состава цементного клинкера и металлургического шлака [104]

Материал	Массовая доля составляющих материал компонентов, %						
	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>
Цементный клинкер	64,3	19,8	4,9	4,4	0,2	–	–
Доменный шлак	42,6	38,8	6,1	0,5	0,3	0,2	0,6

Другим направлением использования шлаков в цементной промышленности являются шлакощелочные вяжущие, созданные путем смешения мелкоизмельченных гранулированных шлаков и щелочных компонентов [3]. В результате образуются гидроалюмосиликаты, которые придают материалу высокую пластичность и, как следствие, получают быстротвердеющими и высокопрочными. С основными шлаками в качестве активатора могут применяться все щелочные соединения или их смеси, дающие в воде щелочную реакцию. Для кислых шлаков возможно применение только едких щелочей и щелочных силикатов [39].

К основным щелочным активаторам можно отнести гидроксиды калия и натрия или их растворы, а также кальцинированную соду [144]. Так при получении

шлакощелочного вяжущего на основе отвальных доменных шлаков, измельченных до удельной поверхности 2700–4950 см<sup>2</sup>/г, в качестве активатора использовался водный раствор с добавлением 33,7% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 0,71% NaOH [48]. После 90-ти дней твердения наблюдается высокий потенциал вяжущего, о чем можно судить по результатам показателя прочности на сжатие – 37,16 МПа.

Зарубежный опыт использования шлакощелочного вяжущего показывает широкое применение золы уноса и доменного шлака с различными видами добавок активаторов. Так при использовании силиката натрия в количестве 109 кг/см<sup>3</sup> максимальная прочность на сжатие через 28 дней затвердения достигала 52 МПа [158]. Приготовленное связующее на основе 10% карбоната натрия и 10% оксида магния с золой уноса и доменным шлаком увеличил прочность на сжатие образца цемента до 65 МПа за 28 дней [110]. Особое внимание заслуживает смесь золы уноса и доменного шлака в количестве 680 кг/м<sup>3</sup> и 156 кг/м<sup>3</sup> кремнекислого натрия, прочность на сжатие которого достигала 105 МПа через 28 дней [121].

Основной минус таких шлакощелочных вяжущих заключается в опасности применяемых активаторов для человека (химические ожоги, нарушения в работе дыхательной системы и прочее), что требует соблюдения мер повышенной безопасности при их использовании.

Применение металлургического шлака в качестве активных минеральных добавок в цементе позволяет решать экологические проблемы, связанные со складированием многотоннажных отходов, а также снизить затраты на производство традиционных цементов. Однако с увеличением количества вводимого шлака в цемент прочностные характеристики претерпевают изменение в худшую сторону. Так, при вводе шлака до 15% класс цемента остается тем же, несмотря на незначительное понижение прочности, в то время как увеличение содержания шлака до 40% приводит к снижению класса на целую марку [54].

### ***Заполнитель в бетоне***

Широкое применение металлургические шлаки нашли также в получении бетонов. Причем шлак может быть использован как в качестве вяжущего, так и в качестве крупного и мелкого заполнителя [121].

В качестве крупного заполнителя в бетоне обычно используют гравий или щебень с размером частиц в диапазоне 5-70 мм. Взамен природному материалу участилось использование шлакового щебня, полученного путем дробления отвальных металлургических шлаков. В качестве крупных заполнителей для бетонов щебень из шлаков черной металлургии должен соответствовать ГОСТ 5578-2019 [27, 34]. Его применение ограничивается неустойчивостью к различным видам распада. Особое внимание уделяется силикатному распаду, основной причиной протекания которого является медленное остывание шлаков [89]. До использования шлаковый щебень должен быть проанализирован по следующим параметрам: устойчивость к распадам; оценка содержания и соотношения основных оксидов; прочность; истираемость; водопоглощение; морозостойкость; зерновой состав с установлением содержания зёрен пластинчатой и игловатой форм. Исследования показывают, что использование металлургических шлаков в качестве заполнителей в бетоне сокращает использование природных ресурсов. Но их применение ограничивается 30% от общей массы крупного заполнителя, так как при внесении количества свыше 30% механические свойства снижаются, что требует дополнительной оценки прочности и долговечности материала, его усадки и других параметров [161].

Металлургический шлак также возможно использовать в качестве мелкого заполнителя в бетоне, на 100% заменяющего песок [27, 34]. К основным требованиям, предъявляемым к шлаковому песку относятся: содержание зёрен крупностью свыше 5 мм менее 15%, а крупностью свыше 10 мм – менее 1%; содержание металлических примесей менее 3%; содержание серы и ее производных менее 4,5%; наличие пылевидных частиц менее 7%; интегральное содержание оксидов железа и марганца менее 3% по массе.

При замене песка металлургическим шлаком в размере от 0 до 50% отмечается значительное улучшение свойств бетона – прочность на сжатие и растяжение [111]. Но по мере увеличения шлака свыше 50% характеристики бетона ухудшались – повысилась удобоукладываемость, что свидетельствует о снижении

прочности материала, а также увеличивалась водопроницаемость, что указывает на недолговечность бетона.

Таким образом, основным недостатком использования доменного шлака в строительной отрасли является невозможность полного замещения ими природного материала без потери качества конечного продукта на его основе.

### **1.3.2 Использование шлаков в дорожном строительстве**

Одним из развивающихся направлений вторичного использования металлургических шлаков является его применение в дорожном строительстве. Он может заменить природные материалы в устройстве конструктивных слоев дорожной одежды, причем как в качестве вяжущего, так и в качестве заполнителя – шлакового щебня.

Требования к шлаку, используемого в качестве щебеночного материала, зависят от конструктивного слоя дорожной одежды (рисунок 1.12). Так при использовании его в качестве заполнителя в основании дороги, шлак должен обладать высокой прочностью на сдвиг и шероховатой поверхностью. При укладке его в подстилающий слой – водоустойчивостью и морозостойкостью [56].

Результаты использования металлургического шлака в качестве крупного заполнителя в основании дорожной одежды взамен природных материалов показывают улучшение технических характеристик асфальтобетонных смесей [118]. Так улучшаются показатели водопроницаемости, что позволяет использование таких смесей в регионах с повышенным количеством выпадения атмосферных осадков.

ДОРОЖНАЯ ОДЕЖДА	ПОКРЫТИЕ	СЛОЙ ИЗНОСА
		ОСНОВНОЙ СЛОЙ ПОКРЫТИЯ
	ОСНОВАНИЕ	ВЕРХНИЙ СЛОЙ ОСНОВАНИЯ
		НИЖНИЙ СЛОЙ ОСНОВАНИЯ
		ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЙ СЛОЙ ОСНОВАНИЯ
	ГРУНТ ЗЕМЛЯНОГО ПОЛОТНА	

Рисунок 1.12 – Конструктивные слои дорожных одежд

В последнее время особое внимание уделяется использованию шлаков в качестве стабилизатора мягкого грунта. Глинистые грунты, характеризующиеся слоистой структурой, активно поглощают и удерживают в себе влагу, что при отрицательных температурах приводит к его пучению. Применение шлака для укрепления грунта и поглощения избыточной влаги показали положительные результаты в исследованиях как российских, так и зарубежных ученых [99, 120].

Основной проблемой использования шлаков черной металлургии для строительства дорожных одежд является их неустойчивость из-за происходящих в них распадов. Для стабилизации шлака требуется дополнительная обработка, что является не всегда экономически эффективной процедурой.

### 1.3.3 Использование шлаков в качестве теплоизоляционных материалов

Реже шлак используется в качестве теплоизоляционного материала при производстве шлаковаты. Шлаковата – разновидность минеральной ваты, которую изготавливают из шлаков металлургического производства. Процесс изготовления шлаковаты заключается в преобразовании струи жидкого шлака в тонкие волокна [162]. Существуют разные способы изготовления шлаковой ваты: дутьевой, центробежный и комбинированный. Дутьевой способ заключается в подаче потока пара, воздуха или газа на струю жидкого шлака, которая разделяется и вытягивается в тонкие волокна. При центробежном способе шлаковый расплав направляется в быстро вращающийся барабан или диск, где под действием

центробежной силы капли жидкого шлака разбрасываются в стороны и вытягиваются в тонкие стекловидные нити. Комбинированный способ совмещает в себе дутьевой и центробежный. Большая часть шлаковаты получается комбинированным способом.

Для применения шлака в качестве сырья при производстве минеральной ваты необходимо учитывать вязкость его расплава. При чрезмерно низкой вязкости процесс вытягивания волокон затрудняется, поэтому вязкость расплава не должна превышать 1,5 Па·с при 1400°C [89]. При такой вязкости обеспечиваются достаточная текучесть материала, что создает необходимые условия для получения минерального волокна.

На качество шлаковой ваты также влияет и химический состав шлака. Для использования шлака в качестве сырья при производстве минеральной ваты необходимым условием является превосходство кислых оксидов над щелочными в составе. Кислые шлаки не подвержены распадам, что необходимо учитывать при производстве ваты. При оценке возможности применения металлургического шлака для производства шлаковаты необходимо рассчитать значение модуля кислотности  $M_k$ , который является величиной обратной модулю основности. Значение  $M_k$  должно быть не менее 1,4. Для достижения необходимого уровня кислотности шлака возможно использование модифицирующих агентов [128]. При модуле кислотности 1,8-2,0 сырье имеет более низкую температуру плавления и вязкость.

Таким образом, хотя металлургический шлак может служить хорошим сырьем для шлаковаты, его использование сопряжено с определенными трудностями, которые требуют особого внимания при планировании производства.

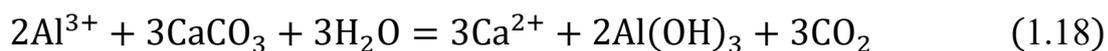
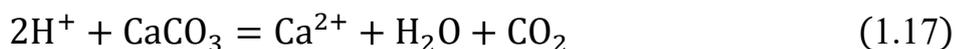
### **1.3.4 Использование шлаков при рекультивации нарушенных земель**

#### ***Нейтрализация кислых почв***

На территории Российской Федерации имеются обширные территории земель с почвами повышенной кислотности, обусловленное присутствием ионов водорода и алюминия. Малое содержание питательных веществ в таких почвах, их

нарушенные физические свойства и структура обуславливают отсутствие устойчивых урожаев даже при достаточном уровне влаги и использования минеральных удобрений. Основным методом снижения кислотности почв и устранения ее вредного воздействия на растения является ее нейтрализация методом известкования с применением молотых известняка и доломита [68]. При снижении кислотности известкованием почва обогащается кальцием, становится рыхлой и лучше удерживает влагу, что оказывает благоприятное воздействие на жизнедеятельность микроорганизмов для дальнейшего выращивания культур.

С химической точки зрения для снижения почвенной кислотности лучшим средством является  $\text{CaCO}_3$ , при внесении которого происходит замена  $\text{H}^+$  и  $\text{Al}^{3+}$  на  $\text{Ca}$  (1.17-1.18):



При дефиците природных удобрений шлак черной металлургии с модулем основности больше единицы и интегральным содержанием оксидов магния и кальция свыше 40% может заменить известь для нейтрализации почвы. Конверторные и конечные мартеновские шлаки содержат свыше 70%  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ , что подтверждает возможность их эффективного использования в качестве нейтрализатора. При этом доменные шлаки также не уступают извести и сталеплавильным шлакам по содержанию оксидов кальция и магния.

Водородный показатель шлаков черной металлургии обычно колеблется в пределах от 9,0-12,0. Применение шлаков черной металлургии для нейтрализации кислых почв распространено как в России, так и зарубежом, что при определенной дозировке внесения (г/кг или т/га) позволяет повысить pH почвы в 1,5-2,0 раза (таблица 1.4).

Для расчета внесения в почву шлаков черной металлургии необходимо рассчитать содержание  $\text{CaCO}_3$  в шлаке и вносить считая, что для нейтрализации 1 ммоль водорода необходимо 50 мг  $\text{CaCO}_3$  на 100 г почвы. Обычно дозы внесения известковой муки лежат в диапазоне от 2 до 14 т/га с нейтрализующей способностью 85-95%. Нейтрализующая способность доменного шлака достигает

80%, что свидетельствует о необходимости внесения шлака больше извести. При этом известно, что электросталеплавильные шлаки обладают более высокой нейтрализующей способностью, чем известковая мука, где действие 1 т шлака приравнивается к действию 1,4 т муки.

Таблица 1.4 – Основные показатели применения шлаков черной металлургии в мировой практике при нейтрализации кислых почв

Вид шлака	Содержание, %		рН почвы до известкования	Внесение шлака (г/кг; т/га)	рН почвы после известкования	Страна исследования
	CaO	MgO				
Доменный шлак	25,2	5,07	3,5	12,5 г/кг	6,8	США [142]
				25,0 г/кг	7,3	
	26,6	7,0	4,2-5,1	11,24 т/га	6,2	Финляндия [123]
	более 43		4,0	12,5 г/кг	6,8	Россия [1, 72]
более 45		4,2	1,3 т/га	6,5	Италия, Германия [114]	
Сталепла- вильный шлак	26,2	2,75	3,5	12,5 г/кг	7,2	США [142]
				25,0 г/кг	7,5	
	36,6	1,0	4,2-5,1	11,19 т/га	6,8	Финляндия [123]
	22,2	4,50	3,0-4,1	25,0 г/кг	7,0	Швеция [157]
50,0		4,8-5,4	2,7-3,8 т/га	7,0	Россия [73]	

Эффективность использования шлака для нейтрализации кислотности почвы увеличивается при его измельчении до тонкодисперсного помола. Наибольшая эффективность достигается при прохождении 90% частиц шлака через сито размером 0,9 мм [156].

Исследуя возможности использования шлака черной металлургии, содержащего 29% оксида кальция и 5% оксида магния, в качестве известкового материала в пастбищных почвах, было установлено, что рН почвы линейно увеличивается при внесении шлака в диапазоне 1,0-7,5 т/га, а урожайность пастбищ увеличилась на 41% [149].

Известковый материал, используемый для нейтрализации кислых почв, обычно вносится каждые 3–5 лет. Желаемый рН будет сохраняться стабильным на протяжении всего срока внесения из-за низкой растворимости известняка. Внесение же шлака требует постоянного контроля, так как при реакции CaO с водой происходит резкий скачок рН почвы, что является временным эффектом, а

желаемый стабильный результат достигается тогда, когда плохо растворимые известковые компоненты в шлаке реагируют с почвой. Поэтому частота внесения шлака в почву для известкования не всегда одинакова и зависит от времени, в течение которого шлак может поддерживать желаемый pH почвы.

### ***Повышение плодородия почв***

Шлак черной металлургии является не только хорошим известковым материалом, но и способствует повышению плодородия почвы благодаря содержанию кальция, магния, фосфора, кремния и серы, а также различных микроэлементов – железа и марганца, что повышает его ценность в сравнении с известковой мукой и предполагает возможность его использования в качестве комплексного удобрения. Исследования показывают, что использование доменного шлака способствует увеличению урожайности (рисунок 1.13).



Рисунок 1.13 – Урожайность растений на почвах без добавок (control) и на почвах с добавками из доменного шлака (BFS) [9]

Применение металлургического шлака возможно и в качестве мелиоранта при рекультивации нарушенных земель [140]. Их применение совместно с минеральными удобрениями и гуминовыми препаратами положительно влияет на всхожесть многолетних трав, увеличивая фитомассу в 4 раза. Рекомендовано использование бобово-злаковых и древесно-кустарниковых культур для рекультивации хранилищ отходов [6].

Однако, результаты исследований показывают нецелесообразность выращивания на металлургических шлаках сельскохозяйственных культур, так как в зависимости от процентного содержания шлака в качестве добавки к почвенному плодородному слою наблюдаются различия во всхожести и проявлении

фитотоксичности во времени [5]. Так, количество проросших семян редиса в чистом шлаке было выше, чем в почвах с более низкими концентрациями шлака и даже в чистой почве. Тем не менее, по истечению 2 недель роста у растений редиса, выращенных на чистом шлаке, наблюдались признаки его токсического действия, в то время как у растений, пророщенных в почвосмесях со шлаком в концентрации 50% и ниже, фитотоксичность выявлена не была. Для семян овса влияние шлака концентрации 25% и ниже от почвосмеси не ухудшило и не улучшило условия по сравнению с чистой почвой.

Таким образом, для использования металлургического шлака в качестве удобрения или компонента при рекультивации нарушенных земель, необходимо провести предварительный анализ по установлению степени его фитотоксичности, обусловленной наличием в нем тяжелых металлов.

### ***Фитостабилизация***

Металлургический шлак имеет потенциал для использования его в качестве добавки при проведении фитостабилизации почв с высоким содержанием тяжелых металлов, нарушенных действием промышленных предприятий. Добавление шлака позволит снизить содержание свинца в почве и повысить эффективность иммобилизации таких металлов, как Cd, Cu, Zn и Cr [152]. Однако шлак сам может содержать тяжелые металлы, которые могут быть токсичными для растений. Вследствие этого использование металлургического шлака в фитостабилизации требует тщательного анализа и контроля, чтобы минимизировать возможные негативные последствия.

### **1.3.5 Прочее использование шлаков**

Помимо широко известных направлений металлургический шлак может применяться в таких областях как: шлаковое литье, изготовление пемзы и фильтрующих материалов, а также в энергетике.

Шлаки могут быть использованы для получения различных литейных изделий. Подготовленный шлак заливается в формы, остывает и затвердевает, принимая форму. Шлаковое литье может оказаться более экологичным и

экономичным способом получения литых материалов по сравнению с традиционными методами, использующими первичные минералы.

Шлак может быть использован в качестве сорбента из-за своей пористой структуры для очистки сточных вод и в системах водоотведения. Минусом данной технологии является наличие вредных веществ в составе шлака, которые могут высвободиться в процессе фильтрации, а также образование сопутствующего отхода после очистки.

Пористость шлака также является основанием для создания шлаковой пемзы – материала, используемого в строительстве, садоводстве и промышленности благодаря своим уникальным свойствам. Некоторые виды шлаков могут быть использованы в качестве топлива или в процессах, связанных с производством энергии. Утилизация шлака по данным направлениям достигает менее 1% от общего объема их образования.

Несмотря на то, что шлаки металлургической промышленности постоянно изучаются с целью улучшения их переработки, существует множество ограничивающих факторов их использования. Поэтому требуется развитие новых направлений его утилизации шлака, чтобы обеспечить его большее использование в будущем.

#### **1.4 Выводы к первой главе**

1. Одним из основных негативных факторов увеличения темпов освоения месторождений и их разработки, добычи и переработки полезных ископаемых является накопление многотоннажных отходов, комплексно воздействующих на все компоненты окружающей среды.

2. Значимое положение в образовании и накоплении отходов производства занимает металлургическая промышленность, где объем выплавки чугуна в 2024 году в России составил 51,2 млн тонн, а стали 70,7 млн тонн, что привело к образованию свыше 70 млн тонн сопутствующих отходов. По статистическим данным утилизируется и обезвреживается менее 50% образующихся отходов

металлургического производства, что приводит к их накоплению в виде техногенных массивов.

3. Основным по объёмам образования отходом предприятий чёрной металлургии является шлак, подразделяющийся на два основных типа: шлаки первичных металлургических процессов – доменные; шлаки вторичных процессов – сталелитейные. При этом образование доменного шлака на сегодняшний день может достигать 40-60% от общей массы получаемого чугуна, а сталеплавильного – 10-20% от стали.

4. В течение последних десятилетий активно развиваются направления утилизации шлаков с целью повышения экологической безопасности функционирования металлургических производств и достижения экономического эффекта. К основным направлениям утилизации относится использование шлака в гражданском, промышленном и дорожном строительстве, получение теплоизоляционных материалов и пемзы, использование шлака при рекультивации нарушенных земель и прочие (литье и т.д.).

5. Использование шлака в одном направлении затруднено непостоянством его состава, что ухудшает свойства того или иного товарного продукта на его основе и требует предварительного анализа, что является причиной накопления миллионов тонн шлака в отвалах, занимающих значительные земельные площади.

## **ГЛАВА 2 МОНИТОРИНГ И ОЦЕНКА НЕГАТИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ТЕХНОГЕННЫХ МАССИВОВ ДОМЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Рассматриваемый в исследовании металлургический комбинат является предприятием с полным металлургическим циклом, содержащим все производства, необходимые для получения конечного металлургического продукта из железорудного сырья. Комбинат располагается в Центрально-Чернозёмном районе РФ, в бассейне р. Воронеж. Основная производственная площадка находится в Липецкой области. Основной продукцией предприятия являются кокс, чугун, слябы, горячекатаный прокат, холоднокатаный прокат, оцинкованный прокат, прокат с полимерным покрытием, динамная и трансформаторная сталь. Компания производит 21% всей стали в России и входит в число 20 крупнейших производителей стали в мире. По данным за 2023 год производство чугуна на металлургическом комбинате составило 9,9 млн тонн, а стали – 13,0 млн тонн.

Основными отходами рассматриваемого металлургического комбината являются шлаки и шламы доменного и сталеплавильного производств. Ежегодное образование шлаков составляет более 2,0 млн тонн для сталеплавильного и более 3,0 млн тонн для доменного производства. Из общего количества образующихся отходов менее 50% утилизируется на собственных производственных площадках, а также отправляется на переработку специализированным организациям, оставшаяся же часть накапливается в отвалах.

На комбинате расположен цех по переработке металлургических шлаков (ЦПМШ). Цех имеет в своем составе два отделения переработки доменных шлаков; отделение переработки сталеплавильных шлаков; отделение утилизации отходов, отделение переработки шламов и участок химических технологий.

В состав доменного цеха входят четыре доменные печи. Приемка сырья, поступающего в специализированных вагонах, осуществляется на участке шихтоподачи. Участок шихтоподачи представляет собой приемное устройство с бункерной эстакадой. Сырье в виде офлюсованного агломерата, конверторного шлака, окатышей, кокса подается на бункерную эстакаду. С бункерной эстакады через систему конвейеров, грохотов и взвешивающих устройств сырье попадает в

доменную печь. Пылеугольное топливо подается в доменные печи через специальные фурмы. Загрузка доменных печей осуществляется с помощью двухконусных засыпных аппаратов. Для ведения технологического процесса в печи подается воздух с температурой 1100-1200°C обогащенный кислородом (25-28%) и добавлением природного газа (до 100 м<sup>3</sup> на тонну чугуна). После плавления шихты образующиеся продукты в виде чугуна и шлака разливают в ковши.

Шлак, полученный после плавки шихты, транспортируется в шлаковозах в ЦПМШ и отправляется на участок слива – четыре ямы, в которые сливается жидкий раскаленный расплав, охлаждается до необходимой температуры, разрабатывается экскаватором и автомашинами подается либо на дробильно-сортировочный комплекс для дальнейшей утилизации, либо в отвал.

### **2.1 Мониторинг техногенного массива доменного производства**

Объект исследования представляет собой хранилище шлаков доменного производства [77]. В связи с ухудшением экологической обстановки в зоне воздействия металлургического комбината за счет выделения в атмосферный воздух сернистых соединений при водяном охлаждении шлакового расплава на рассматриваемом объекте был внедрён естественный способ охлаждения шлака с целью снижения его техногенного воздействия. Способ естественного охлаждения предполагает устройство траншей для слива в них раскаленного до 1300-1400°C шлакового расплава с последующим естественным воздушным охлаждением без применения воды в качестве хладагента.

Для реализации данного способа было принято решение о строительстве новой площадки по приемке и отгрузке шлаков доменного производства. В связи с ограниченностью земельных площадей, устройство траншей для слива шлаковых масс было осуществлено на территории старого техногенного массива, представленного шлаковым отвалом, площадью 25 га. Отвал был сформирован с момента запуска на левом берегу реки Воронеж первой доменной печи в 1934 году и представлен доменными и сталеплавильными шлаками, песком средней крупности, глинистыми прослойками, отходами коксохимического производства,

металлоломом, боем огнеупоров, промасленной ветошью и строительным мусором общим весом 5 млн тонн. Для подготовки участка была предусмотрена выемка техногенного грунта до абсолютной отметки +110,0 м и его вывоз с последующей обратной засыпкой площадки строительства щебнем до отметки +121,7 м.

Целью выемки техногенных грунтов являлось наличие в теле массива металлолома. Вынимаемый материал проходил сортировку: отбирался металлолом и бой огнеупоров, не участвовавшие в дальнейшей обратной засыпке, и выполнялось разделение оставшегося материала по фракциям 10–20, 20–40, 40–70 мм. Получаемый материал различных фракций направлялся в отвал для обратной засыпки.

В процессе сортировки техногенного грунта было выявлено, что большая часть щебня представлена мелкой фракцией размером до 10 мм с преобладанием фракции 0-1 мм. В связи с этим возник дефицит щебня нужной фракции для обратной засыпки. Для снижения затрат было принято решение о частичном замещении щебня доменными и сталеплавильными шлаками, образующимися на предприятии в настоящее время.

Таким образом, была построена площадка для приема и отгрузки доменного шлака, состоящая из четырех траншей для слива шлака, в каждой из которых по две секции. Длина каждой траншеи составила 216 м, ширина – 30 м, а глубина 3,5 м (рисунок 2.1). Вдоль каждой траншеи предусмотрены эстакады железнодорожных путей для подачи партии шлаковозов на фронт разгрузки. Всего 4 пути – по одному на каждую траншею. Подача шлака осуществлялась в шлаковых чашах составами по 8 штук. Объем каждой чаши – 16 м<sup>3</sup> с загрузкой жидкого шлака массой 32 т, из них жидкая фаза – 24 т, а ковшевые остатки – 8 т.

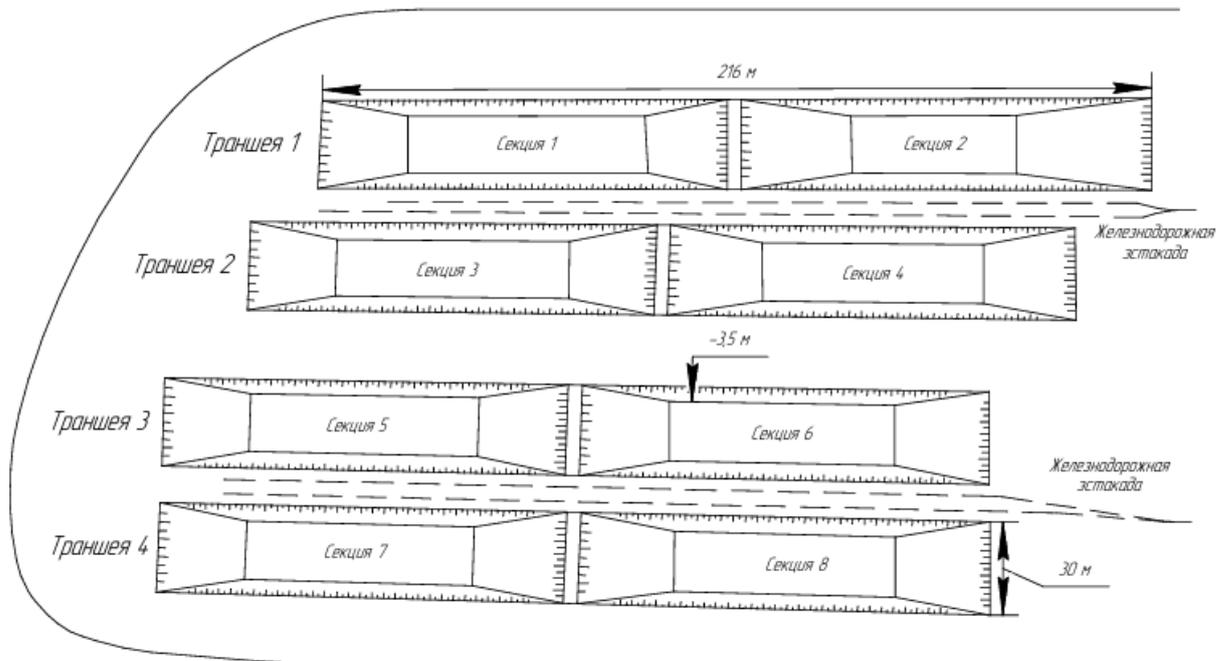


Рисунок 2.1 – Площадка для приема и отгрузки доменного шлака

Охлаждение шлака после наполнения секции траншеи осуществляется естественным путем без использования воды до температуры  $270^{\circ}\text{C}$ . Далее шлак перемешивается при помощи экскаватора для ускорения его охлаждения до  $100^{\circ}\text{C}$ . После того как шлак в траншее достигает температуры  $100^{\circ}\text{C}$  при помощи экскаватора производится погрузка шлака в самосвалы и далее шлак отвозится на дробильно-сортировочные комплексы для дальнейшей его утилизации или складирования в отвалах (рисунок 2.2).

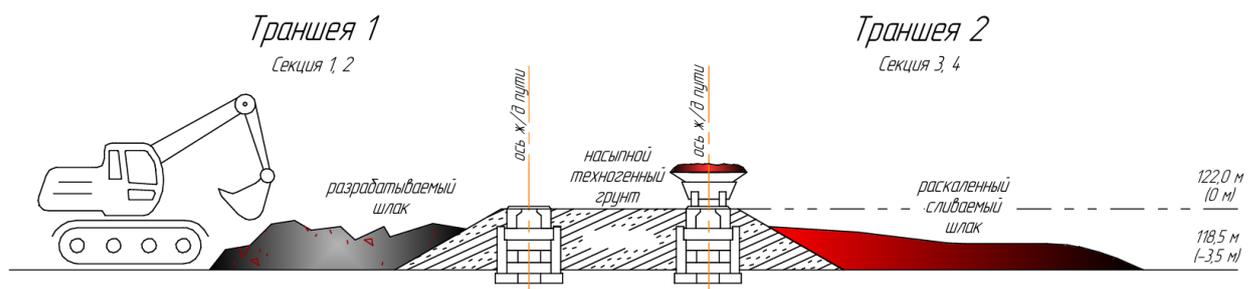


Рисунок 2.2 – Слив жидкого раскаленного шлака и его перемешивание экскаватором для ускорения охлаждения

В процессе слива шлака и его дальнейшего охлаждения в траншее происходит постоянный нагрев техногенных грунтов, находящихся под железнодорожной эстакадой и слагающих дно траншеи. Процесс заполнения траншеи раскаленным жидким шлаком и его тепловое воздействие на грунты

является непрерывным, так как траншея разделена на две секции. Таким образом, процесс слива шлака и его остывания чередуются: во время остывания шлака в одной секции траншеи после заполнения происходит отгрузка раскаленного жидкого расплава в другой.

Спустя 10 месяцев после ввода в эксплуатацию рассматриваемого производственного объекта, произошло поднятие грунтов и железнодорожных путей в местах слива раскаленного жидкого доменного шлака (Приложение В). По данным геодезических наблюдений на рассматриваемой территории были установлены неравномерные вертикальные деформации грунтов вдоль железнодорожной эстакады, местами достигающие свыше 52 см. В траншеях, построенных на идентичных техногенных грунтах, на которые ранее не производился слив расплавленного шлака, данные деформации не наблюдались.

## **2.2 Пробоотбор и проведение полевых исследований**

В рамках полевых исследований, проводимых в июле-августе 2021 года, был произведен отбор проб техногенного грунта на участке по приемке и отгрузке доменного шлака для дальнейших лабораторных исследований в Санкт-Петербургском горном университете. Для корректного установления мест пробоотбора была проведена ночная тепловизионная съемка с применением беспилотного летательного аппарата (БПЛА). На момент проведения съемки слив раскаленного жидкого шлака на техногенный массив не проводился в течение трех месяцев (рисунок 2.3).

Анализ полученных материалов показал, что на рассматриваемом участке наблюдается неравномерное остывание техногенных грунтов, слагающих дно траншеи, а также насыпь под железнодорожной эстакадой. Выбранные точки пробоотбора представлены на рисунке 2.4. Вследствие того, что шлаковые ямы сложены техногенными грунтами, для отбора проб применялось шнековое бурение.

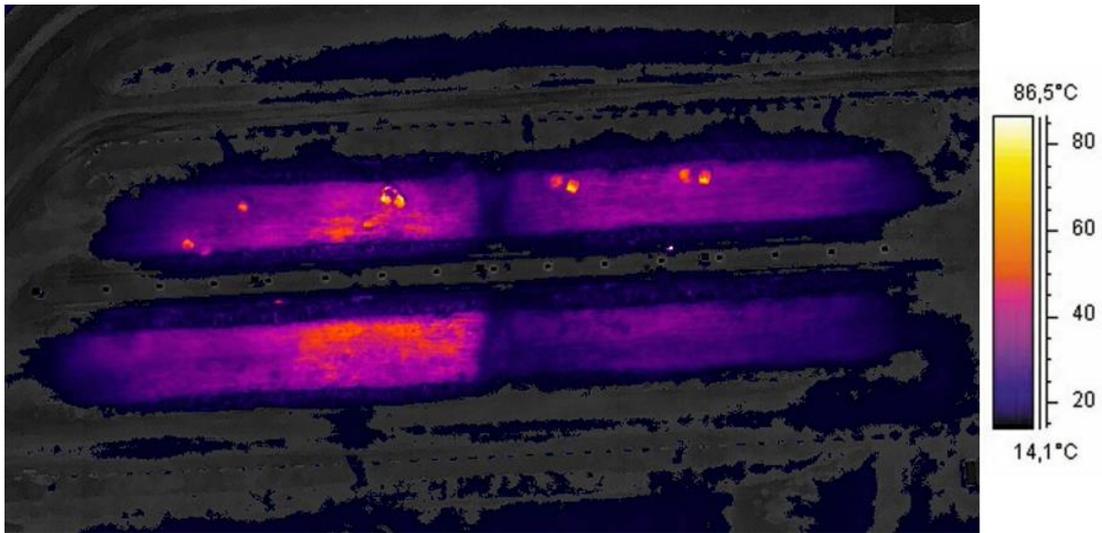


Рисунок 2.3 – Ночная тепловизионная съемка с применением БПЛА

Скважины №3, №5 и №10 установлены в эпицентре по данным тепловизионной съемки и расположены ближе всех к железнодорожным путям. Скважина №1, №7 и №11 удалены от железнодорожной эстакады, а скважина №2 центральная в траншее №2. Скважины №6 и №ТРЗ являются фоновыми и расположены, соответственно, на откосе шлакохранилища и в траншее 3, куда слив шлака ранее не производился.



⊗ - скважины отбора проб

Рисунок 2.4 – Схема расположения скважин отбора проб по результатам тепловизионной съемки

В ходе бурения отбор проб производился на максимальную глубину залегания 12 м с минимальным шагом 1 м. Дополнительно в процессе пробоотбора

производилось измерение температуры техногенных отложений по глубине залегания с использованием лазерного пирометра МОД-380 (рисунок 2.5), а также анализ сопутствующих при бурении скважин отходящих газов с использованием газоанализатора «ЭКОЛАБ» и метеометра МЭС-200А с щупом Щ-1 (рисунок 2.6).

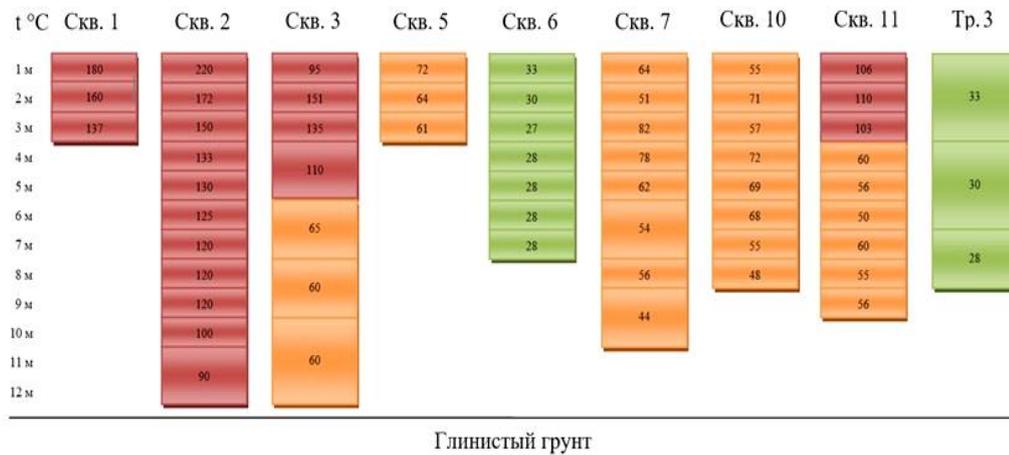


Рисунок 2.5 – Температура техногенного массива по горизонтам залегания [76]

Температура слагающих участков насыпных грунтов в скважинах №1, №2, №3 и №11 существенно превышала фоновые значения, зарегистрированные в скважине №6 и №ТР3, и местами достигала 200°C. Температура отложений в фоновых скважинах колебалась в районе температуры окружающего атмосферного воздуха, а именно в пределах 20-30°C. Полученные данные свидетельствуют о возможном протекании процессов тления материала в слоях техногенного массива.

Анализ отходящей при бурении скважин газовой смеси указал на присутствие в её составе таких компонентов, как NO, CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>, CO и H<sub>2</sub>S, а также H<sub>2</sub>O в виде пара и углеводородов C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>. Концентрации данных компонентов в большинстве случаев превышали фоновые значения, установленные для атмосферного воздуха в зоне воздействия шлакохранилища (Приложение Г). Температура отходящих при бурении газов превышала фоновые значения и местами достигала 72°C. В процессе бурения наблюдался выход пара, и регистрировалась влажность отходящих газов в диапазоне 70-100%, что свидетельствует об увлажненности залегающего материала. С отходящей газовой смесью наблюдался вынос мелких частиц, а также отмечался запах горюче-

смазочных материалов (ГСМ). Значения параметров газовой смеси по каждой скважине для некоторых глубин залегания представлены в таблице 2.1.



Рисунок 2.6 – Проведение буровых работ и замеров отходящей газовой смеси

Появление в отходящей при бурении скважин газовой смеси вышеуказанных компонентов может свидетельствовать о протекании в слоях техногенного массива эндогенного горения и перегреве шлаков до температур 400-600°C и более высоких.

Таблица 2.1 – Параметры отходящих газов в скважинах отбора проб по горизонтам залегания [78]

Скважина	Глубина, м	Температура, °С	Влажность, %	NO, мг/м <sup>3</sup>	СхНу (в пересчете на гексан), мг/м <sup>3</sup>	СН <sub>4</sub> , мг/м <sup>3</sup>	SO <sub>2</sub> , мг/м <sup>3</sup>	CO, мг/м <sup>3</sup>	H <sub>2</sub> S, мг/м <sup>3</sup>
<i>Фоновые концентрации для траншеи №2</i>		25	62	1,1	<i>н/о<sup>2</sup></i>	<i>н/о</i>	0,16	0,59	<i>н/о</i>
Скв. №1	1	51	18	1,4	5,1	<i>н/о</i>	0,16	1,7	<i>н/о</i>
	2	52	20	1,5	31	3,2	0,2	2,8	<i>н/о</i>
	3	53	19	1,8	51	24	0,25	3,3	<i>н/о</i>
Скв. №2	1	72	12	1,7	40	21	0,2	2,7	<i>н/о</i>
	4	52	100	1,4	63	45	0,79	20	<i>н/о</i>
	7	44	90	1,4	53	29	0,52	7	0,061
	12	42	100	1,1	80	33	1,1	114	0,32
Скв. №3	1	43	24	1,2	20	2,6	0,49	3,5	0,04
	5	50	91	1,2	73	42	0,83	51	0,28
	12	40	100	1,1	66	35	0,66	54	0,23

<sup>2</sup> Не обнаружено.

## Продолжение таблицы 2.1

Скважина	Глубина, м	Температура, °С	Влажность, %	NO, мг/м <sup>3</sup>	СхНу (в пересчете на гексан), мг/м <sup>3</sup>	CH <sub>4</sub> , мг/м <sup>3</sup>	SO <sub>2</sub> , мг/м <sup>3</sup>	CO, мг/м <sup>3</sup>	H <sub>2</sub> S, мг/м <sup>3</sup>
Фоновые концентрации для траншеи №1		25	65	1,1	н/о	н/о	0,22	0,51	н/о
Скв. №5	1	53	16	2,4	23	14	0,66	н/о	0,08
	3	54	17	1,2	11	н/о	0,4	1,54	н/о
Скв. №7	1	38	53	1,1	н/о	н/о	0,56	1	0,04
	4	54	100	1,5	95	55	1,6	74	0,25
	8	45	100	1,6	117	88	3,6	127	0,43
Фоновые концентрации для борта шлакоотвала		26	62	0,4	н/о	н/о	0,23	0,76	н/о
Скв. №6	1	35	87	0,59	26	н/о	1	2,9	0,16
	4	31	90	0,65	50	н/о	0,64	21	0,14
	7	30	72	0,94	н/о	н/о	0,42	3,1	0,03
Фоновые концентрации для траншеи №3		25	63	1,1	н/о	н/о	0,22	0,51	н/о
ТРЗ	3	32	100	1,1	66	13	1,7	76	0,28
	6	32	70	1,2	92	16	14	165	0,79

Отобранные пробы техногенного грунта были доставлены в лабораторию Моделирования экологической обстановки Санкт-Петербургского горного университета для дальнейшего исследования.

### 2.3 Проведение лабораторных исследований

Лабораторные исследования, проводимые в лаборатории НЦ «Экосистема», заключались в определении следующих показателей:

- потеря массы при прокаливании (ППП);
- массовая доля углерода (органического, неорганического, общего);
- массовая доля водорода общего;
- компонентный состав.

Потеря массы при прокаливании определялась термогравиметрическим методом анализа с использованием термогравиметрического анализатора TGA701 фирмы LECO; массовая доля углерода (органического, неорганического, общего) и водорода общего определялась методом ИК-спектроскопии с использованием

элементного анализатора CHN628 фирмы LECO; компонентный состав определялся рентгенофлуоресцентным методом с использованием последовательного волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра XRF-1800 фирмы Shimadzu.

Результаты исследования указывают на значительную неоднородность заскладированного материала. В исследуемых образцах было установлено высокое содержание углерода, достигающее свыше 10% по массовой доле (Приложение Д). Учитывая наличие высоких концентраций водорода в образцах при их соотношении с количеством углерода, можно сделать вывод о том, что в старом техногенном массиве заскладированы остатки угольной шихты – кокса, который используется в качестве топлива при производстве чугуна в доменной печи (С 96-98%; Н, S, N, O – 2-4%). Максимальные значения показателей по каждой скважине на горизонтах залегания 1-5 м представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Результаты лабораторного анализа проб

Показатель	Скважина								
	1	2	3	10	11	5	6	7	ТРЗ
ППП, %	13,5	10,9	17,8	12,4	15,0	5,6	11,0	17,2	11,7
С <sub>общ</sub> , %	8,12	9,24	6,92	8,07	6,63	4,29	10,35	6,81	8,9
Н <sub>общ</sub> , %	0,45	0,52	0,77	0,57	0,48	0,16	0,64	0,80	0,58

Анализ компонентного состава материала техногенного грунта установил наличие таких соединений, как SiO<sub>2</sub>, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>, MnO, TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO, ZnO и ZrO<sub>2</sub> (Приложение Е). Полученные значения массовых долей компонентов отличны от референтных значений для шлаков доменного и сталеплавильного производств. Массовые доли основных компонентов по каждой скважине на горизонте залегания 3-4 м в сравнение с референтными значениями для доменного шлака (ДШ) и сталеплавильного (СТШ) представлены в таблице 2.3.

Главными компонентами доменных шлаков являются оксиды кальция, кремния (IV), алюминия и магния. По соотношению суммы оксидов кальция и магния к сумме оксидов кремния (IV) и алюминия определяется модуль основности шлаков (M<sub>o</sub>), по которому они классифицируются на основные (M<sub>o</sub> > 1),

нейтральные ( $M_o = 1$ ) и кислые ( $M_o < 1$ ). Установлено, что большая часть материала является основной (таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Массовые доли компонентов в пробах техногенного материала на глубине залегания 3-4 м по каждой скважине, значение модуля основности шлака и референтные значения компонентов доменных и сталеплавильных шлаков

Скважина	Компонент, %						$M_o$
	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	
1	32,3	13,2	21,6	10,7	8,8	0,8	0,6
2	28,4	17,0	22,0	16,1	6,9	1,0	0,9
3	25,3	21,4	19,2	13,5	7,9	1,0	1,0
10	27,0	17,5	21,9	15,9	5,6	0,8	1,0
11	21,6	29,0	18,1	9,0	3,3	1,5	1,5
5	35,6	19,7	12,7	13,9	8,8	0,6	0,8
6	27,4	13,4	33,7	6,0	5,4	1,0	0,6
7	25,2	19,7	22,8	15,0	5,4	1,3	1,2
ТРЗ	23,8	27,1	23,6	8,4	5,7	1,2	1,2
ДШ	33,0 – 44,0	30,0 – 49,0	0,3 – 0,8	1,5 – 15	4,5 – 20,0	0,3 – 3,0	–
СТШ	30,0 – 44,0	30,0 – 50,0	0,4 – 2,5	3,0 – 10,0	4,0 – 20,0	0,5 – 2,0	

#### 2.4 Оценка негативного воздействия техногенного массива

Проведённые исследования позволили установить природу механизма самонагрева грунтов в рассматриваемом массиве, а также установить причину их пучения [147].

В зависимости от внешних условий шлак может существовать в нескольких кристаллических формах, для каждой из которых характерна своя область температуры и давления для стабильного состояния. Наличие двухкальциевого силиката  $2CaO \cdot SiO_2$  в шлаке и его переход при длительном остывании без применения воды из  $\beta$ -формы в  $\gamma$ -форму обуславливает протекание процесса силикатного распада. Процесс распада сопровождается растрескиванием материала и его увеличением в объеме на 10-12% (рисунок 2.7). Длительность протекания процесса зависит от скорости охлаждения расплавленного шлака, количества и вида примесей в нем и может варьироваться от 2-3 месяцев до пары лет. Предотвратить силикатный распад шлака возможно только его быстрым охлаждением способом мокрой грануляции.



Рисунок 2.7 – Растрескивание шлака при силикатном распаде

Силикатный распад характерен для основных шлаков с содержанием в нем CaO свыше 40%. При этом следует учитывать содержание таких оксидов как  $Al_2O_3$ , MgO и  $SiO_2$ . Так в некоторых исследованиях утверждается, что при содержании  $Al_2O_3$  или MgO выше 11-12% шлаки устойчивы к распаду.

Существует расчетный способ проверки устойчивости шлака к силикатному распаду (2.1) [89]:

$$CaO_{ист} \leq CaO_{кр} = 1,2 \cdot SiO_2 + 0,4 \cdot Al_2O_3 - 0,8 \cdot MgO + 1,75 \cdot S \quad (2.1)$$

Выражение справа представляет собой критическое значение содержания оксида CaO в шлаке, превышение которого свидетельствует о его неустойчивой структуре. Анализируя по данному неравенству шлаки, слагающие техногенный массив, была установлена закономерность протекания силикатного распада на глубине залегания 2-5 м за исключением скважин №2, №5 и №6 (рисунок 2.8).

Помимо силикатного распада шлаки склонны к таким видам распадов как известковый и магнезиальный. Они обусловлены увлажнением свободных включений оксидов кальция и магния, что приводит к увеличению в объеме данных включений и как следствие набуханию шлака на 20% и его растрескиванию или разрушению. Данная реакция является экзотермической, что приводит к разогреву материала вплоть до  $100^\circ C$ . Продолжительность процесса и его интенсивность зависит от количества включений и условий гидратации и может проявиться через десятки лет.

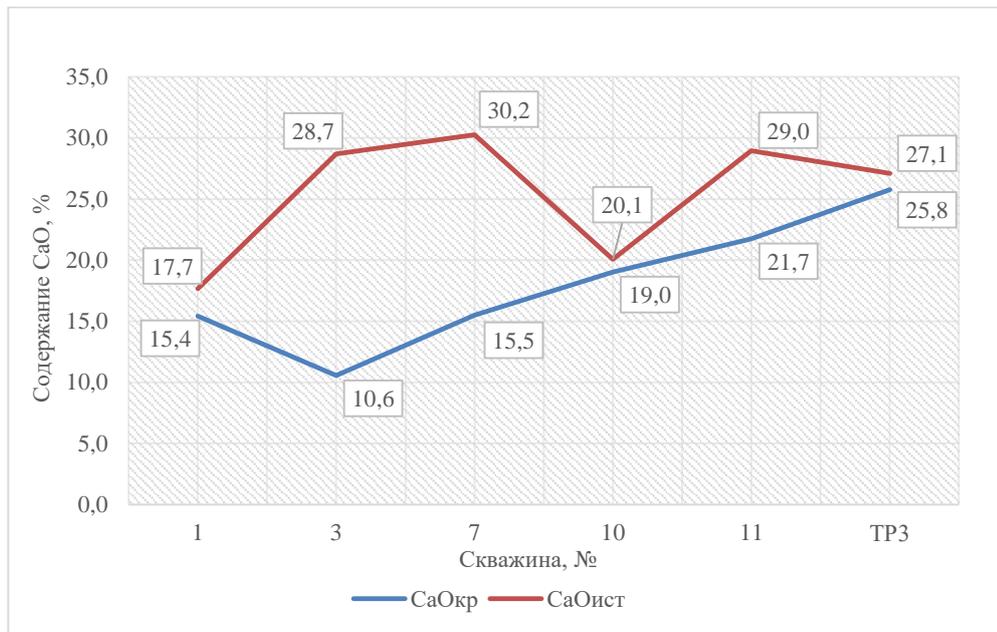


Рисунок 2.8 – Истинные и критические значения CaO на глубине 2-5 метров

Основным источником свободного оксида кальция в шлаке является не прореагировавшая известь, добавляемая в ходе плавки в качестве флюса. Образовавшийся двухкальциевый силикат присоединяет к себе молекулу извести с получением трехкальциевого силиката. На практике в ходе реакции образуется избыточная свободная известь [83]. Содержание свободного оксида кальция свыше 1% может стать причиной известкового распада шлака.

Определение содержания свободного CaO заключается в титровании соляной кислотой вытяжки из шлака в присутствии 10%-го раствора сахарозы и индикатора фенолфталеина (рисунок 2.9) [26]. По данному методу в объединенной пробе скважины №3 по горизонтам залегания 1-5 м установлена массовая доля свободной извести 3,1%, что свидетельствует о возможности протекания известкового распада.

Шлакам также присущи марганцовистый и железистый распады. Они связаны с реакцией соединений марганца и железа, соответственно, с сульфидной серой во влажной среде. Эти виды распадов называются сульфидными. Вследствие реакции происходит образование сульфидов этих металлов и их дальнейший переход в гидраты, что сопровождается увеличением объема на 24 и 38%, соответственно.

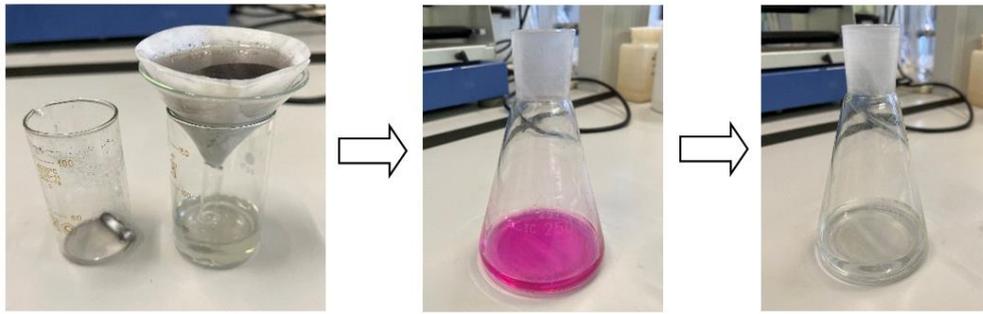


Рисунок 2.9 – Определение содержания свободного CaO

Металлургические шлаки, содержание оксидов FeO или MnO в которых превышает 3%, а также присутствует сульфидная сера, подвержены сульфидному распаду. С помощью рентгенофазового анализа, выполненного на рентгеновском порошковом дифрактометре XRD-6000 фирмы Shimadzu, был определен минеральный состав кристаллической компоненты шлака. В результате интерпретации полученной дифрактограммы, представленной на рисунке 2.10, в кристаллической составляющей шлаков выделены 14 фаз, в том числе и вюстит FeO.

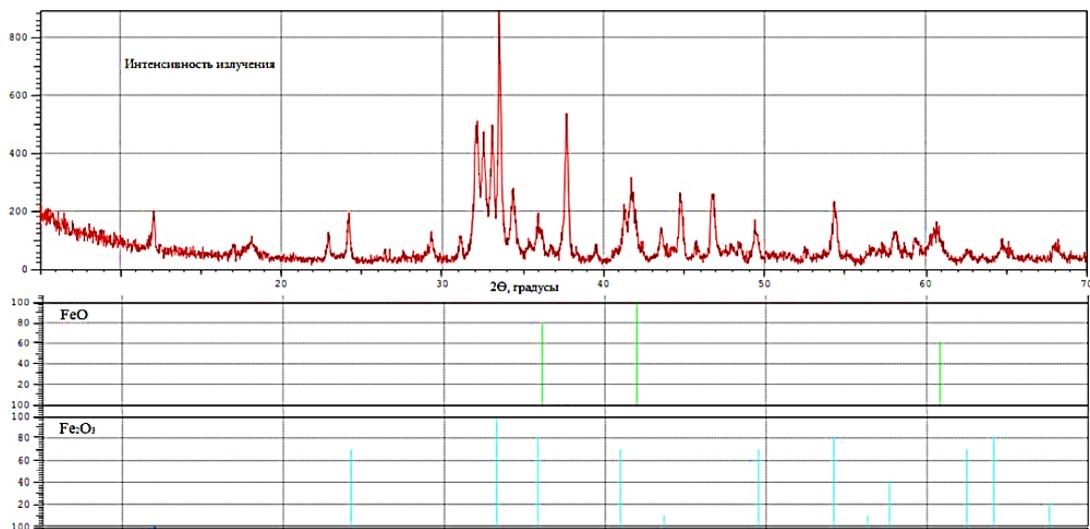


Рисунок 2.10 – Дифрактограмма пробы техногенного грунта

Соотношение FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в шлаке обычно колеблется в пределах 1,5-3,0 в зависимости от режимов плавки и основности материала [105]. Исходя из процентного содержания оксидов железа в пересчете на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> было определено содержание FeO. По результатам расчета, представленного на рисунке 2.11, можно сделать вывод о возможности протекания железистого распада.

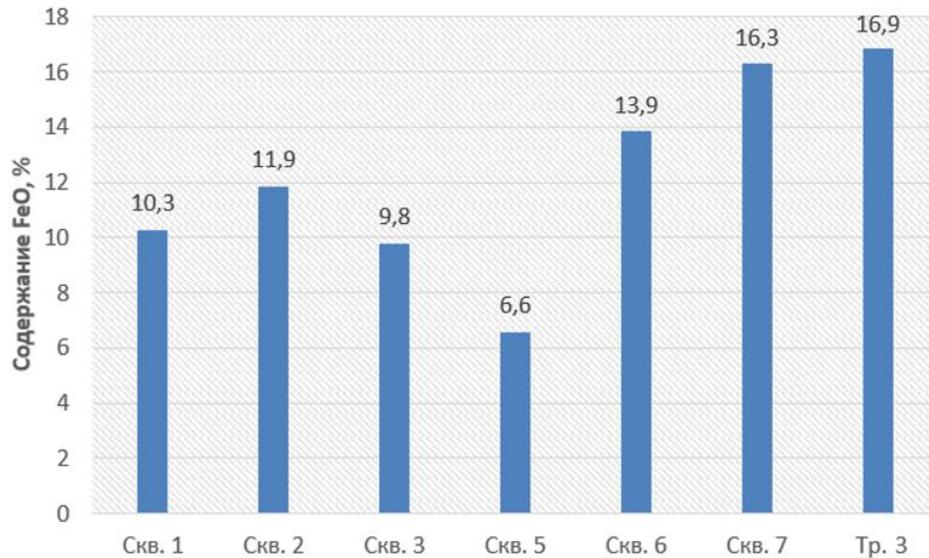


Рисунок 2.11 – Содержание FeO в пробах техногенного массива

Дополнительно проводилось определение физических характеристик материала – гранулометрического состава на глубине 3-5 м ситовым и ареометрическим методом (таблица 2.4) [22]. Анализ гранулометрического состава техногенных грунтов показывает, что по составу исследованные пробы существенно отличаются от проектных фракций, использованных для засыпки, что также может свидетельствовать о растрескивании материала и возможности развития процессов распада шлаков на рассматриваемом участке.

Таблица 2.4 – Результаты определения гранулометрического состава

Размер фракции, мм	Гранулометрический состав, % в скважине (№)						
	2	3	6	7	10	11	ТРЗ
>25	0	0	8,3	1,3	24,8	0	2,5
25-10	2,9	17,6	10,5	6,9	22,6	10,8	9,3
10-5	4,4	24,8	9,7	13	9,1	13,2	11
5-2	8,9	16	9,6	15,7	8,3	13,8	15,5
2-1	4,8	5,7	4,4	9	3,7	6,9	9
1-0,5	5,3	5,4	5,3	10,6	4,3	7,4	11,2
0,5-0,25	10	6,1	10,9	12,6	5,6	8,2	12,8
0,25-0,1	25,3	9,6	25,7	15,9	12	12,6	17,4
0,1-0,05	13,4	5,6	8,7	6,2	4,8	9,4	6,5
0,05-0,01	20,8	9,4	7,1	8,9	4,4	17,7	4,9
0,01-0,002	2,3	0	0	0	0,3	0	0
<0,002	1,8	0	0	0	0,1	0	0

После протекания процессов силикатного, известкового и сульфидных распадов техногенный массив оказался в разуплотненном состоянии. Тем самым был обеспечен приток кислорода к материалу, способному окисляться, и создалась

среда, при которой протекает процесс тления с дальнейшим образованием газов неполного горения. Именно этим объясняется затяжной характер поддержания высоких температур в теле массива.

Самонагревание вещества могло быть вызвано различными причинами. Условиями для возникновения процессов самонагревания и способствующими возникновению очагов эндогенных возгораний являются:

- наличие материала, способного окисляться: уголь и углесодержащие материалы, кокс;
- наличие кислорода и их доступ к окисляющейся поверхности частиц материала;
- затрудненный отвод тепла, который образуется в процессе окисления.

Процесс самонагревания практически исключен в уплотненном материале при содержании воспламеняющихся компонентов менее 5-8% по массе. При наличии воспламеняющихся компонентов свыше 8-10% угроза самонагревания возможна в случае неуплотненной засыпки, благодаря которой обеспечивается приток кислорода к материалу, способному окисляться. В рассмотренном случае в теле массива наблюдаются склонные к окислению и дальнейшему самонагреванию углесодержащие материалы, местами достигающие 10% по массе, представленные остатками угольной шихты, а также промасленная ветошь, которая присутствовала в переработанном отвале. В отобранных пробах также наблюдались высокие значения потерь при прокаливании на абсолютно сухое состояние материала – свыше 10%. Наличие горючих газов, таких как  $C_xH_y$ , CO, NO и прочие, объясняет воздействие высоких температур на содержащийся углерод в материале массива.

Также к тепловому самонагреванию склонен ряд химических веществ, содержащихся в массиве, при взаимодействии с достаточным количеством воды. К группе таких веществ можно отнести щелочные металлы, негашенную известь, карбид кальция, гидриды щелочных и щелочноземельных металлов. При их взаимодействии с водой происходит разогрев с большим выделением тепла. Отсутствие теплоотвода во внешнюю среду вызывает перегрев материала и способствует возникновению самовозгорания в слоях массива и дальнейшему

тлению материала. Газообразными продуктами реакции являются водород, ацетилен, метан, пропан и прочие, появление которых наблюдается в некоторых газовых пробах при анализе отходящих при бурении скважин газов. Так, взаимодействие щелочных и щелочноземельных металлов с водой сопровождается выделением горючего газа водорода и значительным количеством теплоты (~350 кДж/моль). Гидриды металлов самовозгораются даже при наличии незначительного количества воды (~150 кДж/моль). Карбиды щелочных металлов взаимодействуют с водой со взрывом и выделением углерода и теплоты (~650 кДж/моль). При медленном поступлении водяного пара разложение карбидов щелочноземельных металлов происходит с выделением ацетилена, способного воспламеняться (температура самовоспламенения 335°C, выделение теплоты ~130 кДж/моль). Таким образом, вода выступает катализатором в процессе экзотермической реакции.

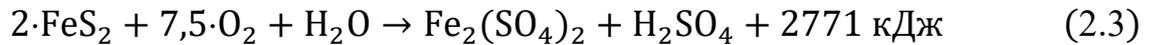
Вода в массиве находится в замкнутом состоянии в порах используемого в строительстве промышленной площадки шлака. Наличие воды в шлаке обусловлено технологическими причинами, так как ранее он остужался способом мокрой грануляции. В результате внешнего нагрева массива посредством слива раскаленного доменного шлака произошло закипание воды, о чем свидетельствует высокая влажность грунта и образование пара.

Так как вода является хорошим теплоносителем, внутри техногенной насыпи происходит перенос тепла за счет образованного водяного пара в сторону пустот и трещин с меньшей плотностью и температурой. По мере прогрева насыпи зона парообразования сдвигается вглубь, что также может приводить к деформации грунтов, находящихся под железнодорожной эстакадой и слагающих дно траншеи. Вода внутри частиц материала при нагревании деформирует частицу и происходит дегазация с образованием водяного пара, что подтверждается полевыми исследованиями в части анализа отходящих газов, исследованных при бурении.

Сульфиды железа  $\text{FeS}$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  способны самовозгораться, поскольку могут реагировать с кислородом воздуха при обычной температуре с выделением большого количества тепла (2.2):



Отмечены случаи самонагрева пирита, чему способствует наличие влаги. Предполагается, что реакция в этом случае протекает с выделением высокого значения энергии (2.3):



При образовании железного купороса объем увеличивается и происходит растрескивание пирита и его измельчение, что благоприятствует процессу самонагрева.

Опыт использования шлаков в строительстве положительный. Негативный опыт может быть обусловлен только при использовании шлаков неустойчивой модификации, что и было установлено при анализе материала техногенного массива. При их использовании в качестве вторичного ресурса нужно иметь уверенность, что процессы распада в них завершены естественным или искусственным путем.

## 2.5 Выводы ко второй главе

1. Замена технологии складирования шлака способом мокрой грануляции, на способ естественного охлаждения, обусловленное необходимостью снижения техногенной нагрузки на атмосферу от выделяющихся при мокрой грануляции сернистых соединений, привело к выпору материала в местах складирования шлака с максимальными абсолютными величинами вертикальных деформаций 525 мм.

2. Складирование остужающегося естественным способом шлака в отвалы, сформированные на территории техногенного массива, состоящего из отходов коксохимического производства, металлолома, боя огнеупоров, промасленной ветоши, строительного мусора, а также шлаков доменного и сталеплавильного производств, остужающихся способом мокрой грануляции, приводит к эндогенному нагреванию и поддержанию высоких температур внутри массива в течение длительного времени.

3. В теле техногенного массива происходит силикатный, известковый и сульфидный распады заскладированных доменных шлаков, что в свою очередь приводит к растрескиванию материала, его разуплотнению и увеличению в объеме.

4. Разуплотнение массива способствует попаданию кислорода из атмосферного воздуха к материалу, склонному к окислению, что приводит к возникновению процесса эндогенного возгорания в слоях насыпи, тлению заскладированного материала и выделению газов неполного горения ( $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{C}_x\text{H}_y$ ), что в свою очередь объясняет затяжной характер поддержания высоких температур порядка  $180\text{-}200^\circ\text{C}$  в теле массива.

5. В результате эндогенного нагревания массива происходит закипание поровой воды в шлаках, остужающихся способом мокрой грануляции с применением воды в качестве хладагента, что также приводит к разуплотнению заскладированного материала.

### ГЛАВА 3 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДОМЕННОГО ШЛАКА ДЛЯ ЛИТИФИКАЦИИ ФИЛЬТРАТА ПОЛИГОНОВ ТКО

Проведенный анализ воздействия техногенного массива доменного производства, представленного отвальным доменным шлаком, на компоненты природной среды показал, что для снижения негативной нагрузки необходима разработка средозащитного мероприятия, направленного на утилизацию вновь образующегося шлака.

К основным методам обращения с отходами доменного производства относится их использование в качестве вяжущего материала или заполнителя при производстве цементов и бетонов, а также в дорожном строительстве. Реже шлак используется в качестве теплоизоляционного материала при производстве шлаковаты и в качестве минерального удобрения.

При производстве цемента возможность использования доменного шлака определяется по гидравлическим свойствам – способности материала, затворенного водой, к твердению и набору прочности [33]. Оценка гидравлической активности шлака проводится исходя из расчета коэффициента качества  $K$  в зависимости от процентного содержания оксидов кальция, алюминия, магния, кремния (IV) и титана (IV) (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Химический состав и коэффициент качества  $K$  доменного шлака 3 сорта и исследуемого образца ДШ 1 [33]

Образец	Массовая доля компонентов, %									
	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cl	K
Норматив для 3 сорта	н/р <sup>3</sup>	н/р	н/р	не более 15,0	н/р	не более 4,0	н/р	не более 4,0	не более 0,1	не менее 1,20
ДШ 1	39,5	39,1	4,8	11,5	0,47	0,33	2,4	0,39	н/о <sup>4</sup>	1,30

При содержании оксида магния MgO в шлаке свыше 10%, коэффициент  $K$  определяется по формуле (3.1):

$$K = \frac{CaO + Al_2O_3 + 10}{SiO_2 + TiO_2 + (MgO - 10)} \quad (3.1)$$

<sup>3</sup> Не регламентируется.

<sup>4</sup> Не обнаружен.

В зависимости от рассчитанного коэффициента качества  $K$  и химического состава доменный шлак подразделяется на три сорта. По полученным данным, исследуемый шлак относится к 3 сорту, что говорит о его малой активности и непригодности к использованию в качестве вяжущего материала при изготовлении цементов и бетонов высокой прочности [66].

Применение шлаков черной металлургии в качестве щебня и песка при производстве бетонов возможно только после исследования его на устойчивость к распадам – потеря массы при определении стойкости против силикатного распада не должна быть более 5%. Основным способом определения степени устойчивости шлака к силикатному распаду является выдержка его различных фракций в течение 30 суток в дистиллированной воде с последующим испытанием в автоклаве [35]. Устойчивость структуры шлаков характеризуется потерей массы при проведении испытаний: при потере массы до 3% структура считается устойчивой, от 3 до 5% - среднеустойчивой, свыше 5% - слабоустойчивой [32].

При определении устойчивости заскладированного в техногенном массиве шлака было установлено, что наиболее мелкие фракции 5-10 и 10-20 мм в меньшей степени подвержены распадам и имеют среднеустойчивую структуру, в то время как шлак фракции 20-40 мм имеет слабоустойчивую структуру и склонен к распаду (рисунок 3.1). Это подтверждает невозможность использования исследуемого шлака в качестве заполнителя при изготовлении бетонов.

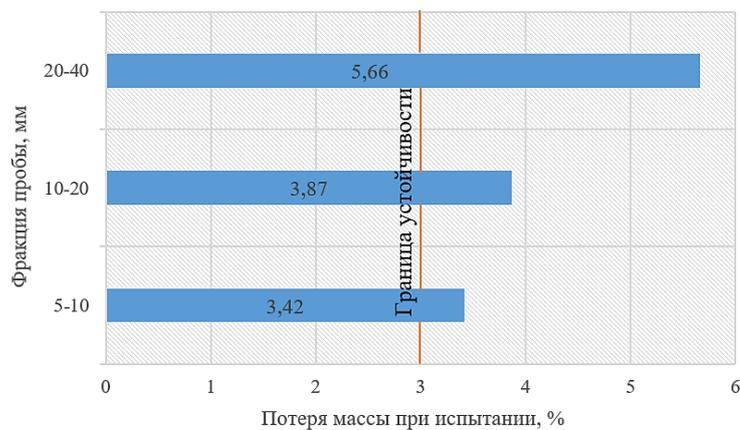


Рисунок 3.1 – Потери массы при испытании шлака на устойчивость к силикатному распаду в зависимости от фракции пробы

Таким образом, главным условием для применения доменного шлака в строительной отрасли при производстве цементов и бетонов, а также в дорожном строительстве, является его устойчивое состояние к распадам, свойственное гранулированным шлакам, полученным быстрым охлаждением жидкого раскаленного расплава, и не свойственное для отвального шлака, складированного в техногенных массивах и остывающего естественным путем.

Для использования шлака в качестве теплоизоляционного материала необходимо преобладание кислых оксидов в составе над основными [23]. Так, модуль кислотности  $M_k$  щебня на основе шлака не должен быть ниже 0,9 (3.2):

$$M_k = \frac{SiO_2 + Al_2O_3}{(CaO + MgO)} \quad (3.2)$$

Модуль кислотности рассматриваемого в данном исследовании шлака составил 0,88, что подтверждает невозможность его использования при изготовлении минеральной ваты.

В сельском хозяйстве применение шлака ограничивается нестабильностью его состава и возможно только после предварительной оценки его фитотоксичности и определения содержания в нем тяжелых металлов.

Проблемой существующих направлений вторичного использования доменного шлака является содержание в нем компонентов, ухудшающих качество конечного продукта на его основе. Это обуславливает необходимость разработки нового направления утилизации доменного шлака, которое позволит снивелировать негативные тенденции его вторичного использования.

### **3.1 Воздействие полигонов ТКО на компоненты природной среды**

Развитие цивилизации сопровождается непрерывным ростом образования твердых коммунальных отходов (ТКО). Ежедневно в мире увеличивается доля используемых упаковочных материалов, количество пришедших в негодность автомобильных покрышек и различного крупногабаритного мусора. Неправильное обращение с коммунальными отходами и их несвоевременное обезвреживание приводит к загрязнению воздушного бассейна, почв и воды.

К твердым коммунальным отходам относятся отходы, образующиеся в жилых помещениях в процессе потребления, а также товары, утратившие свои потребительские свойства в процессе их использования в целях удовлетворения личных и бытовых нужд. Таким образом, к ТКО можно отнести все пищевые отходы, тару и упаковку, старую мебель и бытовую технику, различные электроприборы и т.д. Все это требует специализированных методов сбора и утилизации. Существующие системы обращения с коммунальными отходами можно классифицировать на три основные группы: размещение на полигонах и утилизация без и с получением вторичного ресурса (рисунок 3.2).

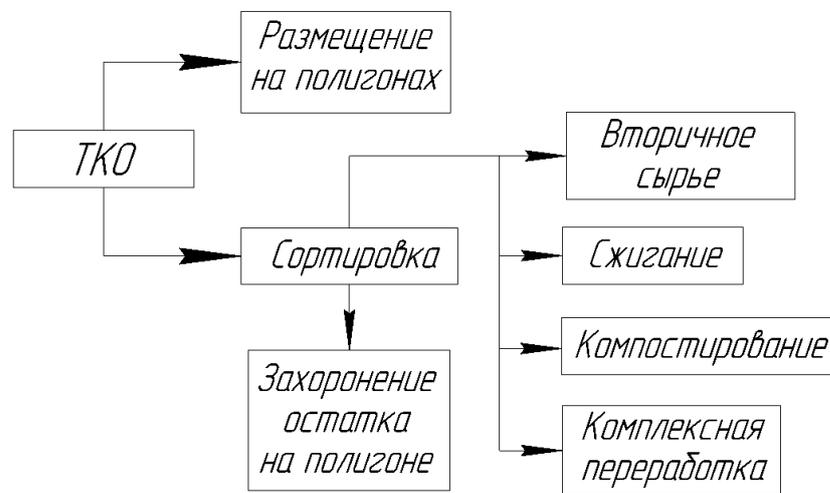


Рисунок 3.2 – Системы обращения с твердыми коммунальными отходами

Во многих европейских странах предусмотрена предварительная сортировка коммунальных отходов, использование их части как вторичное сырье и захоронение не утилизируемых остатков. При этом до сих пор основным методом обращения с ТКО во многих странах мира остается их сбор и транспортировка на полигоны с последующим складированием и накоплением. Так, по данным Росстата в 2023 году на территории Российской Федерации было образовано порядка 47,2 млн тонн ТКО, из которых свыше 80% было захоронено на свалках. При этом по данным Росприроднадзора по состоянию на конец 2023 года лишь 4,3 тыс. свалок на территории субъекта РФ являются легальными и внесены в государственный реестр объектов размещения отходов (рисунок 3.3), а количество несанкционированных свалок составило свыше 10 тыс. Это приводит к выведению на длительный срок из хозяйственного оборота земель, занятых под складирование

отходов. Так под легальные и несанкционированные свалки и полигоны ТКО в России занято 4 млн га.

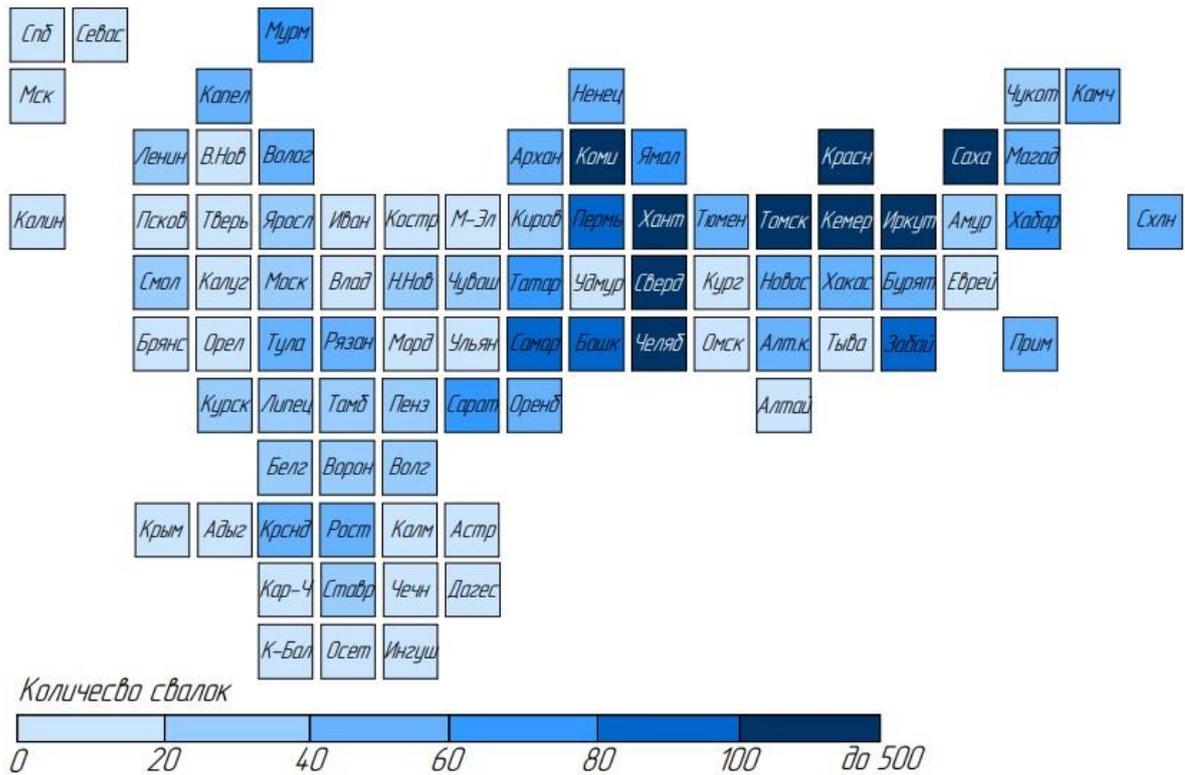


Рисунок 3.3 – Количество свалок, внесенных в государственный реестр объектов размещения отходов

Помимо отчуждения земельных площадей, полигоны ТКО представляют собой источник образования и распространения загрязняющих веществ, влияющих на все компоненты природной среды, что может вызывать проблемы не только экологического характера, но и экономического (рисунок 3.4) [67]. Складирование ТКО на полигонах инициирует образование парниковых газов, газообразных токсичных веществ и пыли, а также накопление токсичных сточных вод – фильтрата. Так из верхних слоев полигонов ТКО в атмосферу выделяются такие газы, как оксиды азота, диоксиды серы и углерода, а из более глубоких – метан, аммиак, сероводород и их производные. Перечень загрязняющих веществ в фильтрате достаточно широк, он включает в себя различные соединения солей тяжелых металлов, а также ряд токсичных трудноокисляемых органических веществ.

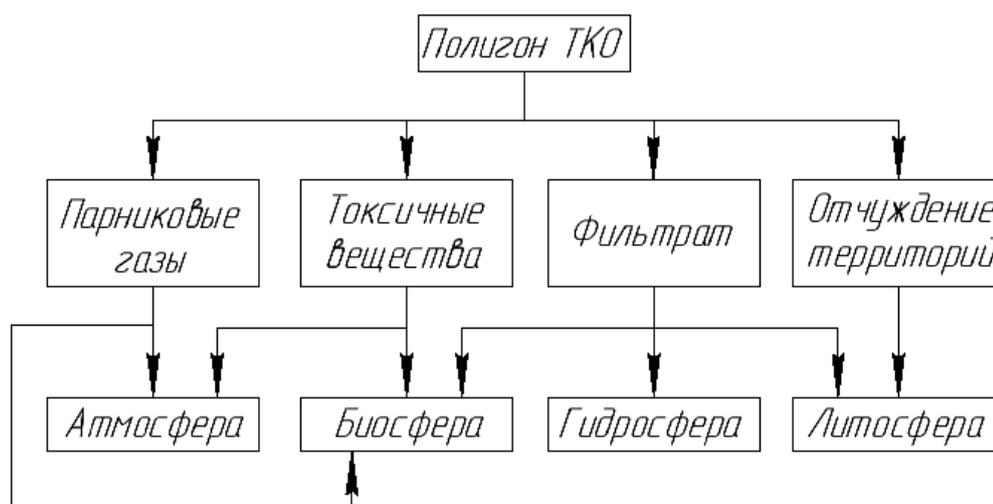


Рисунок 3.4 – Влияние полигонов ТКО на компоненты природной среды

Таким образом, наибольшее негативное воздействие на объекты природной среды оказывает фильтрат, мигрирующий через почвогрунты в поверхностные и подземные воды и распространяющийся на значительные расстояния от полигона хранения ТКО.

### 3.2 Проблема образования фильтрата полигонов ТКО

Образование фильтрата происходит при эксплуатации полигонов ТКО в результате протекания в теле массива биологических и физико-химических процессов разложения под воздействием инфильтрующихся атмосферных осадков, а также за счет собственной влажности складированных отходов (рисунок 3.5) [12]. Фильтрат в местах скопления ТКО образуется круглогодично – летом за счет выпадения дождей, зимой за счет таяния снега. По разнице между количеством выпавших осадков и испаряющейся с поверхности полигона влаги определяется объем образующегося фильтрата.

Состав фильтрата отличается разнообразием и непостоянством и включает обширный список загрязнителей, содержание которых зачастую в сотни раз превышает ПДК [87]. К таким загрязнителям относятся ряд токсичных трудно окисляемых органических веществ, соединения различных тяжелых металлов, болезнетворные бактерии, патогенные микроорганизмы и т.д. К наиболее значимым факторам, оказывающим влияние на состав фильтрата, относятся: состав складированных отходов, климатические условия, условия функционирования

полигона (его высота, объем, степень уплотнения и т.д.), а также длительность складирования отходов. При этом каждый этап жизненного цикла полигона в процессе разложения отходов формирует определенные качественные и количественные характеристики фильтрата.

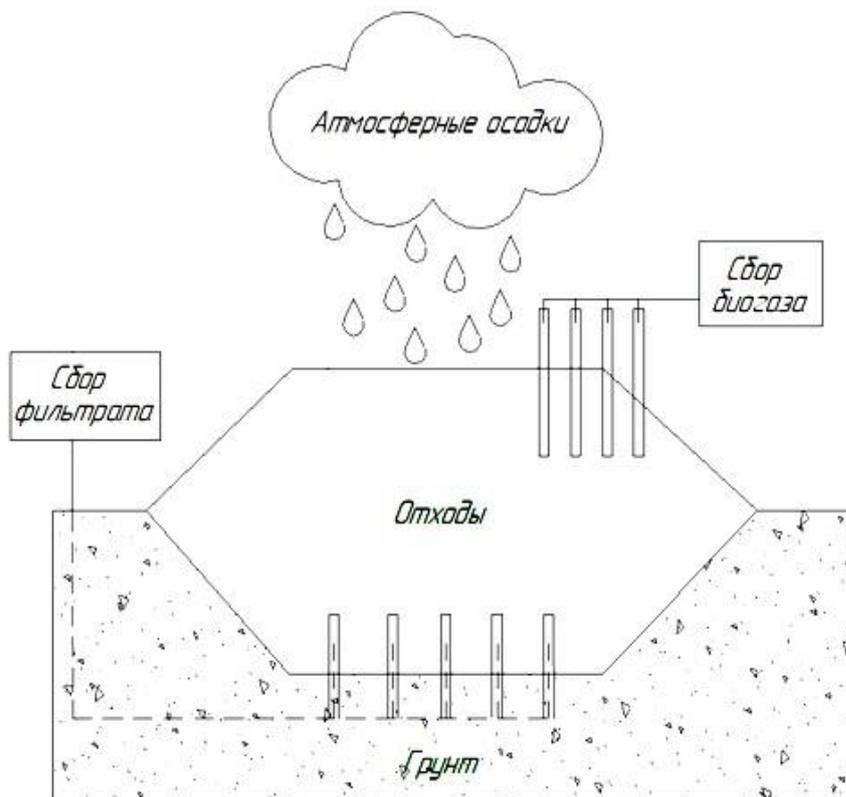


Рисунок 3.5 – Схема образования фильтрата полигонов ТКО

В течение первого года эксплуатации полигона ТКО отходы подвергаются аэробному разложению за счет доступа достаточного количества кислорода из-за неуплотненной засыпки [60]. В таких условиях происходит гидролиз и окисление пищевых отходов в результате биохимических процессов в присутствии аэробных микроорганизмов с образованием муравьиной и уксусной кислот, глюкозы, аммиака, углекислого газа и воды. Образующиеся при окислении органических соединений кислоты способствуют растворению накопленных в теле полигона металлических включений и их дальнейшему переходу в фильтрат [65].

Основные потоки загрязняющих веществ выделяются в процессе анаэробной деструкции отходов по мере уплотнения тела полигона [18]. Данный процесс может занимать сотни лет и делится на четыре главные фазы: гидролиз, ацетогенез, метаногенез и полная ассимиляция [12].

В фазе гидролиза основным целевым объектом деструкции является легкоразлагаемая фракция ТКО с образованием жирных кислот, глицерина и аммиака. Длительность данного процесса не превышает нескольких месяцев.

В ацетогенезе происходит разложение легко- и среднеразлагаемых фракций ТКО, представленных древесиной, целлюлозой и некоторыми видами пластмасс, со снижением рН до 4,5-6,0 и образованием уксусной, муравьиной, бензойной и гуминовых кислот. Длиться данный процесс может от 3 до 7 лет в зависимости от влажности накопленных отходов.

Фаза метаногенеза подразделяется на две стадии: активную (до 30 лет) и стабильную (до 500 лет). В активной фазе происходит разрушение ранее образованных кислот со значительным выделением биогазов и повышением рН до 7,0-8,5. Сульфат-ионы восстанавливаются до сульфид-ионов, образуя малорастворимые соединения с ионами металлов. На данном этапе происходит разложение до 70% ТКО.

В процессе деструкции отходов образуются хлорсодержащие соединения – хлороформ, четыреххлористый углерод, формальдегид, а также соли тяжелых металлов, которые подавляют процесс разложения в метаногенезе. Таким образом, стабильная фаза метаногенеза начинается по истечении 30-40 лет с начала эксплуатации полигона ТКО. На данном этапе происходит образование ароматических и жирных кислот и начинается деструкция трудноразлагаемых полимерных материалов, что может длиться столетиями и создавать неблагоприятные условия. Полная ассимиляция отходов полигона ТКО достигается лишь после прохождения всех этапов и может занимать свыше 500 лет.

Таким образом, протекающие процессы биодеструкции отходов, а также непосредственно состав складированных отходов в значительной мере формируют состав образующегося фильтрата полигона ТКО. Спектр органических веществ в фильтрате достаточно широк и имеет тенденцию к изменению на всем этапе жизненного цикла полигона (таблица 3.2) [137]. Минерализация фильтрата может достигать свыше 10 г/л, содержание хлорид-иона превышает 5000 мг/л, а сульфата-иона – 1000 мг/л. Ионы металлов могут переходить в фильтрат при окислении

ионами водорода (цинк, железо, никель, хром, кадмий и прочее) и достигать 70 мг/л (цинк, железо). Ионы аммония полностью переходят в фильтрат вне зависимости от стадии разложения и их концентрации могут достигать 3000 мг/л.

Таблица 3.2 – Перечень органических соединений, попадающих в фильтрат полигонов ТКО на различных стадиях деструкции отходов [12]

Группа органических соединений	Фаза деструкции отходов	
	Ацетогенная фаза	Метаногенная фаза
Углеводороды	Гексан, гексен, гептан, октан	–
Спирты	Метанол, этанол, бутанол, гексанол, гептанол, октанол	–
Альдегиды и кетоны	Ацетон, формальдегид	–
Кислоты и сложные эфиры	Уксусная, пропионовая, масляная, изомасляная, бензойная, салициловая, изовалериановая	Пальмитиновая, олеиновая
Азотсодержащие соединения	Изобутиламин, метиламин	Аминокислоты, гуминовые кислоты
Ароматические соединения	–	Алкилбензолы, бензол, фенолы, производные фталевой кислоты
Терпены и их производные	–	Терпинеол, танин
Серосодержащие соединения	–	Диметилсульфид, метилмеркаптаны
Хлорсодержащие соединения	–	Дихлорметан, четыреххлористый углерод, хлороформ

По времени эксплуатации полигона принято разделять фильтрат на «молодой» и «старый» [125]. «Молодой» фильтрат образуется на этапе ацетогенеза при складировании отходов на полигоне менее 7 лет. Его отличают высокие значения химически потребляемого кислорода (ХПК) и биохимически потребляемого кислорода (БПК), значения которых находятся в диапазонах 4-60 гО<sub>2</sub>/л и 0,4-40 гО<sub>2</sub>/л, соответственно. При переходе на стадию метаногенеза в ходе снижения содержания органического углерода фильтрат становится «старым» и при этом уменьшаются значения ХПК и БПК, характеризующиеся диапазонами 0,5-4 гО<sub>2</sub>/л и 0,02-0,4 гО<sub>2</sub>/л, соответственно.

В настоящем исследовании фильтрат был отобран с полигона ТКО, расположенного в Липецкой области, площадью 13 га и функционирующего с 2024

года (рисунок 3.6). Фильтрат был проанализирован по следующим показателям, представленным в таблице 3.3.

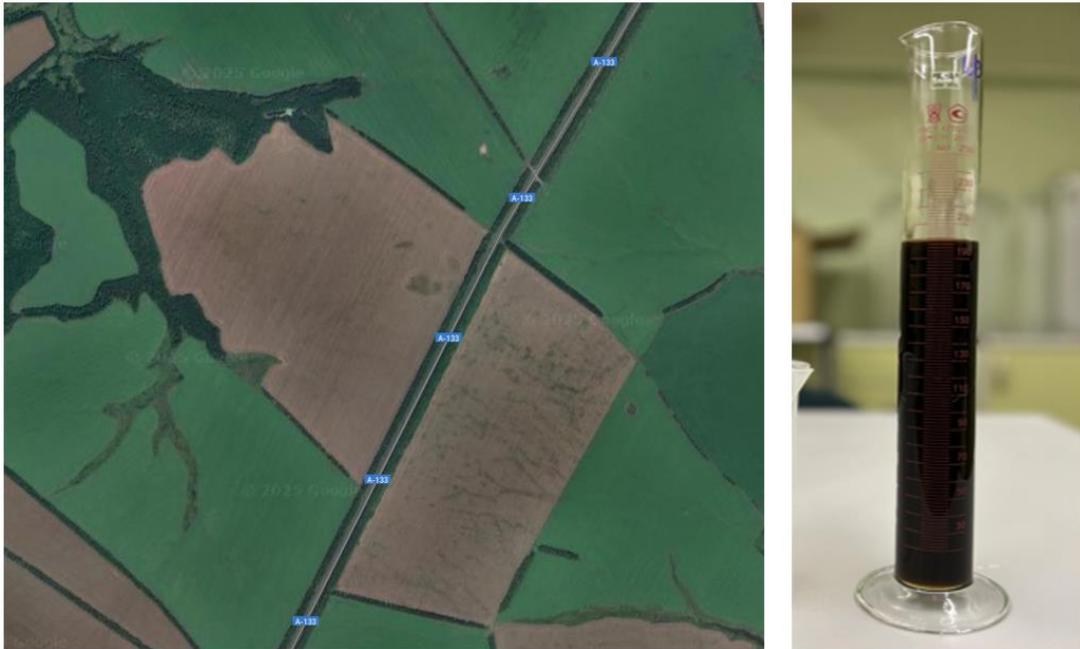


Рис. 3.6 – Фильтрат с полигона ТКО, расположенного в Липецкой области

Содержание элементов в фильтрате определялось методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой Shimadzu ICPE-9000 (Япония) [62]. Измерение массовых концентраций ионов проводилось методом ионной хроматографии с использованием ионного хроматографа Shimadzu (Япония) LC-20 Prominence [61]. ХПК определялось спектрофотометрическим методом, БПК – манометрическим методом.

Таблица 3. 3 – Показатели фильтрата полигона ТКО [146]

Показатель	Ед. изм.	Диапазон значений		Исследуемый фильтрат	ПДК <sup>5</sup>
		«Молодой фильтрат»	«Старый фильтрат»		
рН	ед.рН	4,5-7,5	7,5-9,0	$7,8 \pm 0,2$	6,5-9,0
Электропроводность	мСм/см	–		$46 \pm 2,3$	–
БПК <sub>5</sub>	мгО <sub>2</sub> /л	4000-40000	20-550	$4750 \pm 950$	4
ХПК		8000-60000	500-4500	$17200 \pm 1950$	15
Сухой остаток	мг/дм <sup>3</sup>	500-10000		$13405 \pm 938$	1500
Cl <sub>2</sub>		200-5000		$6075 \pm 911$	350
SO <sub>4</sub>		100-1700	10-420	$252 \pm 38$	500

<sup>5</sup> Предельно-допустимые концентрации в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования

Продолжение таблицы 3.3

Показатель	Ед. изм.	Диапазон значений		Исследуемый фильтрат	ПДК
		«Молодой фильтрат»	«Старый фильтрат»		
HCO <sub>3</sub>	мг/дм <sup>3</sup>	–		12501 ± 1000	–
NO <sub>3</sub>		0,1-50		51,9 ± 7,8	45,0
NO <sub>2</sub>		0-25		13,8 ± 2,1	3,0
NH <sub>4</sub>		30-3000	50-750	1894 ± 265	1,5
K		10-2500		1266 ± 190	–
Na		50-4000		2384 ± 238	200
Ca		100-2500	20-600	365 ± 47	180
Mg		500-1150	40-350	168 ± 17	50
Fe		20-500	3-180	9,8 ± 1	0,3
Cu		4-1400		0,30 ± 0,05	1,0
Cd		4-950		0,267 ± 0,045	0,001
Hg		0,2-50		<0,0005	0,0005
Co		0,5-140		<0,05	0,1
Cr		30-1600		2,31 ± 0,60	0,05
Pb		8-1020		<0,1	0,01
As		–		<0,01	0,01
Zn		0,1-120	0,03-4,0	6,5 ± 0,65	5,0
Ni		20-2050		0,40 ± 0,08	0,02
Mn		0,3-65	0,03-45	0,20 ± 0,03	0,1
Al		–		5,1 ± 1,3	0,2

Таким образом, исследуемый фильтрат можно отнести к категории «молодой». Превышения ПДК наблюдаются почти по каждому из приведенных показателей. Так содержания ионов аммония превысило ПДК более чем в 1000 раз.

### 3.3 Анализ существующих способов очистки фильтрата полигонов ТКО

Высокие значения концентраций загрязнителей различного генезиса в фильтрате полигонов ТКО создают необходимость разработки комплексного подхода к его очистке и обезвреживанию. Существующие технологии очистки фильтрата соответствуют методам очистки сточных вод (рисунок 3.7). К таким методам очистки относятся механические, физико-химические, химические и биологические методы [64]. Каждый из методов способствует очистке фильтрата от определенных классов загрязнителей и имеет свои как положительные, так и отрицательные стороны.

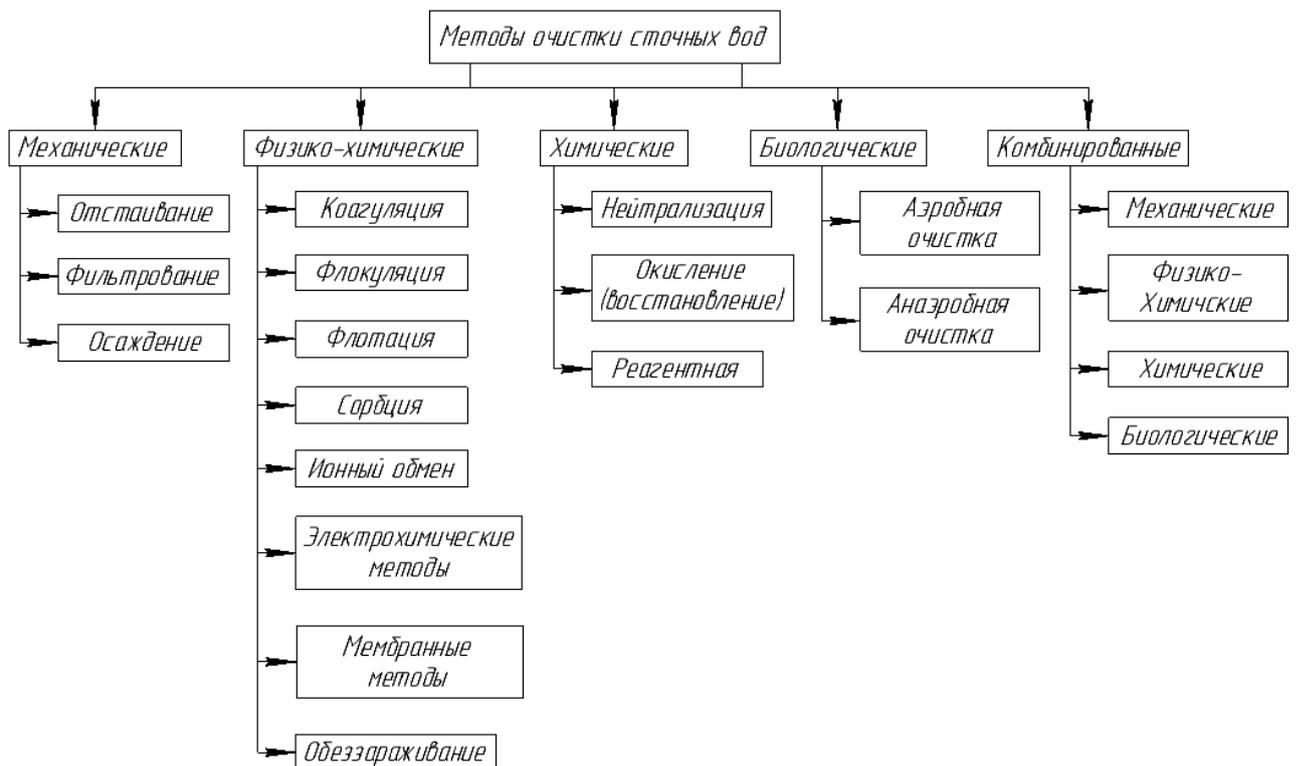


Рисунок 3.7 – Существующие методы очистки сточных вод

### ***Механические методы***

Механический метод очистки предполагается как подготовительный этап перед реализацией последующих более глубоких методов. К основным механическим методам очистки можно отнести осаждение, отстаивание и фильтрацию для удаления крупнодисперсных взвешенных примесей.

### ***Физико-химические методы***

Коагуляция, флокуляция, флотация, сорбция, ионный обмен, электрохимические и мембранные методы, обеззараживание и подобные способы очистки сточных вод относятся к физико-химическим методам.

Выбор метода очистки, основанного на коагуляции и флокуляции, обуславливается наличием в сточной воде органических, гуминовых и поверхностно-активных веществ, находящихся в растворе во взвешенном состоянии, но имеющие слишком малые размеры. При коагуляции происходит дестабилизация этих коллоидных частиц и как следствие их слипание в хлопья и осаждение. Флокуляция – это следующий за коагуляцией этап, при котором дестабилизированные частицы образуют агрегаты. Флокуляция усиливает эффект коагуляции, формируя более крупный осадок и ускоряя его осаждение. На практике

при коагуляции загрязняющих веществ чаще всего применяются минеральные коагулянты, представленные сульфатом железа и алюминия, хлоридом железа (III) и известью. Среди флокулянтов наиболее распространенным является полиакриламид. Совокупность двух методов позволяет осветлить воду, уменьшить содержание ионов тяжелых металлов на 50-70% и снизить значения ХПК до 40% за счет выпадения осадка. В рассматриваемом случае данный метод очистки в качестве основного является экологически не эффективным и экономически не выгодным.

Сорбция является одним из наиболее эффективных методов очистки сточных вод, основанный на поглощении загрязнителей из воды сорбентами [93]. Существуют три типа сорбции: адсорбция, абсорбция и хемосорбция. При адсорбции поглощение вещества происходит поверхностью поглотителя. При абсорбции – поглощение происходит всем объемом сорбента. Для хемосорбции характерна некоторая химическая реакция поглощаемого вещества и поглотителя. При выборе сорбента основным показателем его качества являются пористость, структура пор и химический состав. Наибольшее распространение для очистки воды получили такие сорбенты, как активированные угли, позволяющие снизить ХПК до 50%. Однако широкое применение сорбционной очистки ограничивается необходимостью частой регенерации сорбентов, что усложняет и повышает стоимость технологии.

Мембранная очистка – распространенный на сегодняшний день метод очистки, позволяющий очистить воду одновременно от органических и неорганических компонентов [8]. К основным методам относятся: микро- и ультрафильтрация, а также обратный осмос.

Метод обратного осмоса представляет собой пропускание раствора под давлением через полупроницаемые мембраны, задерживающие молекулы, либо ионы растворенных веществ (рисунок 3.8). После очистки образуется поток очищенной воды и концентрат, включающий в себя все удержанные мембранной загрязняющие вещества. Данный метод применяется для очистки воды от ионов металлов, солей и некоторых органических загрязнителей, но предусматривает

предварительную очистку механическим или химическим методом для упрощения диффузии жидкой фазы через мембрану [163]. Его преимуществом является высокий процент очистки фильтрата, а недостатком – частая замена мембран при очистке высокотоксичного раствора. В результате на выходе образуется токсичный концентрат, объем которого может достигать до 50% от первоначального объема фильтрата. Полученный вторичный отход также подлежит утилизации.

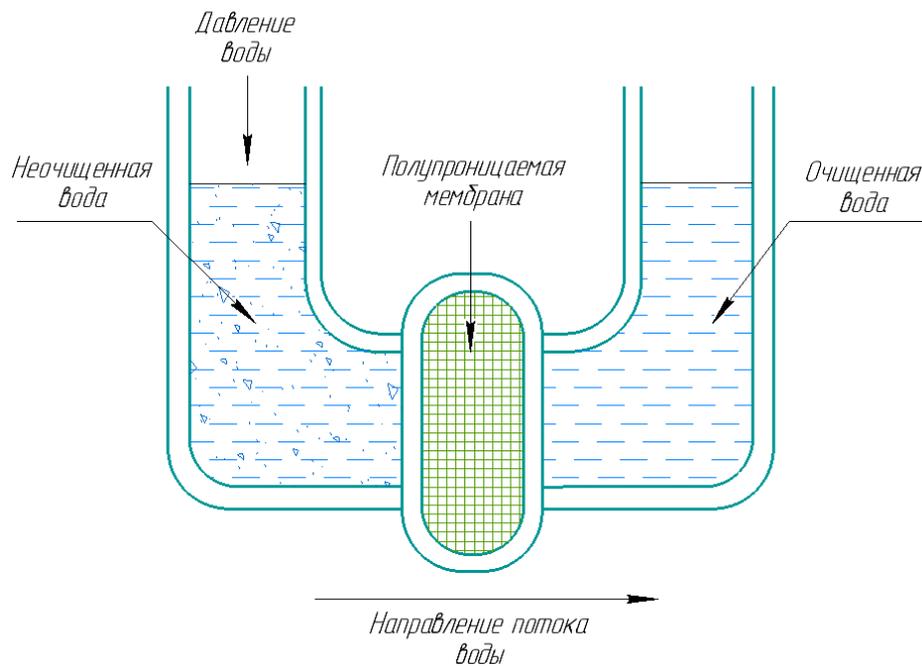


Рисунок 3.8 – Очистка сточных вод методом обратного осмоса

К основным методам электрохимической очистки воды относятся электрокоагуляция и электрофлокуляция, зачастую работающие в тандеме [130]. В основе электрокоагуляции лежит процесс растворения анода, изготовленного в основном из железа или алюминия, под действием постоянного электрического тока. Катионы, перешедшие в раствор, гидролизуются и служат активными коагулянтами. Использование данного метода эффективно при борьбе со взвешенными веществами и коллоидными соединениями, а также тяжелыми металлами. При этом происходит осветление раствора до 80%, а также снижение ХПК на 60%. Положительный аспект данного метода – отсутствие необходимости в использовании реагентов, а недостатками метода являются повышенный расход металла и электроэнергии.

Обеззараживание сточных вод применяется для снижения цветности, разрушения сложных органических соединений, удаления неорганических примесей, взвешенных и коллоидных частиц, а также микроорганизмов [10]. Различают два способа обеззараживания – химический с применением реагентов (озон, калий, хлор и т.д.) и физический (ультрафиолет). Метод озонирования имеет наибольший эффект очистки, если предварительно осуществляется обработка фильтрата химическими и физическими методами очистки. К основным недостаткам применения озона относятся его токсичные свойства, а также взрывоопасность. Обработка воды ультрафиолетом не оказывает негативное влияние на качество воды и не приводит к образованию токсичных веществ. Обеззараживания фильтрата позволяют снизить содержание ХПК на 50%.

Ионнообменные методы очистки сточных вод заключаются в замещении одних ионов другими. Данный метод применяется для извлечения ионов таких металлов, как медь, ртуть, кадмий, свинец, стронций, мышьяк, хром, фосфор и прочие. При подборе ионообменного материала (ионита) особое внимание уделяется его селективности или избирательности к извлекаемому иону. Классификация ионитов производится по их происхождению (природные или синтетические), по составу (органические и неорганические) и по знаку заряда (катиониты, аниониты и амфолиты). Особенностью ионитов является возможность их регенерации из-за обратимости реакции. На практике чаще всего используются органические синтетические иониты – ионообменные смолы. А среди неорганических распространены иониты природного происхождения – цеолиты.

### *Химические методы*

Химические методы включают методы нейтрализации и окислительно-восстановительных процессов, а также реагентную очистку [127]. К нейтрализации относится подкисление и подщелачивание стоков для достижения оптимального показателя рН. Технологию окисления применяют для обезвреживания токсичных веществ типа цианидов и фенолов. В результате образуются менее опасные отходы, которые впоследствии удаляют. Восстановление применяется редко – для удаления примесей с хромом, мышьяком и ртутью после их перевода в свободное состояние.

Преимуществом этих методов очистки является низкая токсичность отходов, а недостатками – высокая стоимость, добавление химических реагентов и высокие эксплуатационные расходы.

### ***Биологические методы***

Такие способы, как аэробная и анаэробная очистки, относятся к биологическим методам [36]. Принцип их работы заключается в преобразовании загрязняющих веществ микроорганизмами в процессе их жизнедеятельности. Аэробным микроорганизмам обязательно требуется кислород и в ходе их жизнедеятельности органические вещества разлагаются до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а твердые биологические продукты выпадают в осадок. Результатами удачной аэробной очистки могут быть снижения значений БПК и ХПК на 80-90%. При этом данный способ очистки требует большого расхода кислорода и биогенных добавок, что ведет к увеличению затрат на эксплуатацию очистных сооружений.

Устройствами для аэробной очистки служат аэротенки (рисунок 3.9). Различают открытые и закрытые аэротенки [14]. По сравнению с открытыми, закрытые аэротенки являются более эффективными в плане очистки и удержания неприятных запахов, однако они имеют более высокую стоимость из-за сложности конструкции.



Рисунок 3.9 – Открытый аэротенк для биологической очистки сточных вод

Менее трудоемкими в эксплуатации являются аэробные пруды [2]. Данные очистные сооружения основаны на поглощении и аккумуляции растительностью и гидробионтами различных минеральных элементов. Очистка в аэробных прудах позволяет снижать концентрации ХПК и БПК приблизительно до 70%. Но у данных сооружений имеются свои ограничения – использование при температуре сточных вод не ниже 10°C.

Другим способом аэробной очистки являются такие сооружения, как биофильтры. Их сущность заключается в образовании биопленки из аэробных микроорганизмов на поверхности загрузочного материалов, представленного зачастую щебнем, шлаком или керамзитом. Ограничения в работе биофильтра – температура порядка 18°C, при которой происходит рост биопленки. При этом вода, подаваемая на биофильтры, должна быть предварительно очищена другими методами от взвешенных и органических веществ. При создании оптимальных условий для жизни аэробных микроорганизмов можно добиться снижения БПК и ХПК на 80-90%.

При очистке «молодого» фильтрата с высоким содержанием органической составляющей (ХПК более 6000 мгО<sub>2</sub>/л) целесообразно применять анаэробные методы очистки [50]. Для жизнедеятельности анаэробных микроорганизмов кислород не играет ключевую роль. При данном способе очистки органика разлагается до биогаза, представленного метаном и диоксидом углерода, а твердая фаза оседает на дне. Устройством для проведения анаэробной очистки является метантенк. Получаемый по окончании очистки биогаз может использоваться в качестве топлива. При анаэробной очистке содержание ХПК может снижаться до 40-50%, и после нее сточные воды обязательно отправляются на доочистку. Однако данный метод имеет свои ограничения, например, температура воды не должна быть ниже 30°C и рН должен находиться в диапазоне 7,2–8,5, а также желательна предварительная очистка от солей тяжелых металлов, которые могут снижать эффективность работы бактерий. Нередко анаэробная и аэробная очистка осуществляются последовательно, что уменьшает концентрацию органических веществ на 50-60%.

### *Комбинированные методы*

Подводя итог, можно с уверенностью сказать, что эффективная очистка фильтрата достигается применением комплексных технологий, сочетающих в себе механические, химические, биологические и физико-химические методы (таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Методы очистки фильтрата на каждом этапе деструкции отходов [13]

Фаза	Примеси	Примечание	Способ очистки
Гидролиз	Органические соединения: глюкоза, аминокислоты, глицерин, пептиды	<b>ХПК</b> > 20000 мгО <sub>2</sub> /л <b>БПК</b> > 6000 мгО <sub>2</sub> /л	Коагуляция с флокуляцией, анаэробная и аэробная очистка, сорбция или мембраны
	Неорганические соединения: NH <sub>4</sub> , ионы ТМ	<b>pH</b> = 4-7 <b>Сухой остаток</b> до 1000 мг/л <b>Ионы ТМ</b> до 80 мг/л	Щелочная обработка, фильтрация
	Патогенные микроорганизмы	–	Ультрафиолетовое излучение, озонирование
Ацетогенез	Органические соединения: летучие кислоты, альдегиды, спирты, ПАВ	<b>ХПК</b> > 8000 мгО <sub>2</sub> /л <b>БПК</b> > 3000 мгО <sub>2</sub> /л	Анаэробная и аэробная очистка, электрокоагуляция
	Неорганические соединения: NH <sub>4</sub> , ионы ТМ	<b>pH</b> = 5-6 <b>Сухой остаток</b> до 2000 мг/л <b>NH<sub>4</sub></b> > 100 мг/л <b>Ионы ТМ</b> до 70 мг/л	Ионнообменные и сорбционные методы, обратный осмос
Активный метаногенез	Органические соединения: гуминовые кислоты, фенолы, бензол, четыреххлористый углерод, хлороформ	<b>ХПК</b> > 2000 мгО <sub>2</sub> /л <b>БПК</b> > 200 мгО <sub>2</sub> /л	Электрокоагуляция, озонирование, сорбция, биологическая очистка
	Неорганические соединения: NH <sub>4</sub> , Cl <sub>2</sub> , ионы ТМ	<b>pH</b> = 7,2-8,5 <b>Cl<sub>2</sub></b> до 5 г/л <b>NH<sub>4</sub></b> > 500 мг/л <b>Ионы ТМ</b> до 5 мг/л	Ионный обмен, обратный осмос
Стабильный метаногенез	Органические соединения: гуминовые кислоты, ароматические кислоты, фенол	<b>ХПК</b> > 600 мгО <sub>2</sub> /л <b>БПК</b> > 50 мгО <sub>2</sub> /л	Сорбция, аэробная очистка
	Неорганические соединения: NH <sub>4</sub> , ионы ТМ	<b>pH</b> = 7,5-8 <b>Сухой остаток</b> до 2000 мг/л <b>NH<sub>4</sub></b> > 100-200 мг/л <b>Ионы ТМ</b> до 1 мг/л	Ионный обмен

Например, сочетание биологической очистки и мембранных технологий позволяет повысить концентрацию активного ила и повысить окислительную способность конструкций в целом [51]. Так, на полигонах ТКО в Европе внедрена схема очистки фильтрата, состоящая из установки биологической очистки, реакторов с озоновоздушной смесью, где происходит доочистка, и установки обеззараживания воды с использованием ультрафиолетового излучения [116]. Подобные технологии уже используются на многих полигонах Японии [141]. На Украине внедрен метод, согласно которому фильтрат предварительной подвергается биологической очистке, коагуляции, хлорированию, фильтрации, электродиализу, а затем отправляется на установку обратного осмоса [100]. Однако, комбинирование методов имеет свои недостатки, среди которых можно выделить повышенную стоимость, сложность обеспечения процесса очистки и образование крупных объемов побочных отходов. Помимо прочего, рассмотренные технологии не адаптированы к климатическим условиям и конкретным объектам, а меняющиеся на протяжении всего цикла эксплуатации полигона состав и концентрации загрязняющих веществ в фильтрате не позволяют создать универсальную схему очистки.

Иногда фильтрат сбрасывают в канализацию совместно с бытовыми сточными водами для последующей очистки. Например, в некоторых странах Европы разрешено сбрасывать фильтрат в воды, поступающие на городские очистные сооружения, если объем фильтрата не превышает 5% от общего объема. При этом из-за увеличения объема фильтрата ухудшается его отстаивание, что приводит к коррозионным процессам сооружений, а также накоплению тяжелых металлов в активном иле, который впоследствии невозможно использовать в качестве удобрения, биотоплива или грунта для рекультивации.

Орошение фильтратом тела полигона является одним из главных способов сокращения объемов образования данных сточных вод в России. Проходя сквозь толщу складированных отходов, фильтрат собирается посредством дренажной системы и далее направляется в пруд накопитель, из которого идет на рециклинг – орошение тела массива для ускорения процесса разложения накопленных отходов.

Данный способ не решает проблему утилизации фильтрата целиком, так как происходит повторное накопление загрязняющих компонентов. Данный способ утилизации фильтрата применяется на рассматриваемом полигоне в Липецкой области.

Данный фактор обуславливает необходимость разработки альтернативных методов утилизации фильтрата, одним из которых является технология отвердевания фильтрата путем его смешивания с вяжущими материалами [63]. В результате образуется монолитная, механически прочная и узкопроницаемая структура, создающая физический барьер, препятствующая или замедляющая перенос загрязняющих веществ в окружающую среду. В результате формируется стабильная и плохо растворимая форма, которая представляет меньший риск для окружающей среды. Данный метод стабилизации получил название литификации фильтрата полигонов ТКО.

До настоящего времени рассматривались различные способы литификации фильтрата. В частности, рассматривался способ смешивания фильтрата с цементом, сланцевой золой и золой от сжигания ТКО в качестве вяжущего материала [109, 57, 74]. Развитие данного метода затруднено в связи с дороговизной цементного клинкера и отсутствием вяжущего материала техногенного происхождения в достаточных количествах. В связи с этим предлагается использование в качестве вяжущего материала доменного шлака. При этом будет решена проблема утилизации сразу двух видов опасных отходов.

### **3.4 Разработка рецептуры литификата на основе доменного шлака**

Технология литификации фильтрата полигонов ТКО основана на изменении его агрегатного состояния. В результате происходит его переход из жидкого состояния в твердое с получением готового продукта, так называемого литификата. Главным отличием такого метода стабилизации жидкого отхода от существующих технологий является использование в качестве вяжущего материала отходов техногенного происхождения, а именно шлака доменного производства, взамен дорогостоящего цементного клинкера.

Первым этапом исследований было проведение экспериментов по разработке рецептуры литификата. Для этого фильтрат смешивался с доменным шлаком с размером зерен от 0 до 5 мм в массовом соотношении 1 : 0,67 (фильтрат, доменный шлак), выбранном исходя из литературных источников, при плотности фильтрата  $1500 \text{ кг/м}^3$ , и перемешивался на автоматической мешалке со скоростью 150 об/мин [94]. После получения однородной массы смесь переносилась в контейнер для дальнейшего отвердевания в естественных условиях без дополнительных тепловлажностных обработок.

В результате смешения материала, была установлена низкая гидравлическая способность стабилизации фильтрата шлаком (рисунок 3.10). В день приготовления смеси после отстаивания взвеси наблюдалась четкая граница разделения фаз – крупнодисперсная и мелкодисперсная части шлака и фильтрат полигонов ТКО, а по истечении 21 дня стабилизации смеси происходило лишь испарение жидкой фазы без отвердевания материала. Тем не менее, при испытании гидравлических свойств шлака в контрольной пробе с дистиллированной водой в массовом соотношении 1 : 1 было отмечено полное отверждение смеси по истечении 14 дней.

Причиной неудачного эксперимента литификации фильтрата явилось высокое значение в нём окисляемости, обусловленное высокими содержаниями органических веществ. Так, значение окисляемости нормируется в воде, используемой при затворении цементных растворов и бетонов и не должна превышать 15 мг/л [24]. Следовательно, для формирования устойчивого литификата фильтрат подлежит предварительной обработке перед его стабилизацией шлаком.

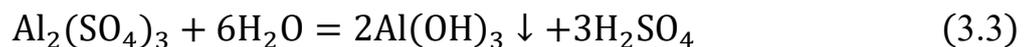
Осаждение растворимых в фильтрате органических веществ возможно при обработке его коагулянтами, что вызывает преобразование органики в нерастворимый осадок и его выпадение в виде хлопьев. При постановке эксперимента были исследованы 4 наиболее часто используемых для очистки сточных вод коагулянта – гидроксид кальция, сульфаты алюминия и железа (III), а также хлорид железа (III) (рисунок 3.11). Было установлено, что  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  проявляют наилучшую коагулирующую способность в сравнении с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{FeCl}_3$  при их внесении в массовом соотношении 1 : 0,033 (10 г коагулянта на 200 мл фильтрата) за счет выпадения большего количества осадка. Для дальнейшего исследования был выбран сульфат алюминия, так как реакция с водой происходит быстрее, что позволяет более эффективно очищать воду. Помимо этого, его использование в небольших дозах в коагуляции проще контролировать и минимизировать по сравнению с сульфатом железа (III), который может приводить к образованию более сложных и потенциально токсичных соединений.



Рис. 3.10 – Литификат в массовом соотношении 1 : 0,67 фильтрата и доменного шлака: (а) – день приготовления смеси; (б) – 21 день твердения смеси

Из реакции гидролиза сульфата алюминия следует, что в процессе коагуляции вместе с образовавшимся гидроксидом алюминия в осадок выпадают гуминовые кислоты и соли тяжелых металлов, а также выделяются растворенные в фильтрате газы (3.3):



Таким образом, процесс литификации можно разделить на два этапа, где первый этап представлен процессом коагулирования частиц. Предварительная коагуляция запускает второй этап литификации – непосредственное отверждение смеси с помощью связующего вещества – доменного шлака. Таким образом, эксперимент по приготовлению литификата можно разделить на следующие этапы:

1) Смешение фильтрата с сульфатом алюминия в массовом соотношении 1 : 0,033;

2) Перемешивание полученной смеси на автоматической мешалке со скоростью 400 об/мин до полного растворения коагулянта и прекращения газовыделения и пенообразования;

3) Внесение доменного шлака в массовом соотношении 1 : 0,67 : 0,033 (фильтрат, доменный шлак, коагулянт);

4) Перемешивание полученной смеси на автоматической мешалке со скоростью 150 об/мин до равномерного распределения доменного шлака во всем объеме фильтрата;

5) Перенесение смеси в контейнер для дальнейшего отвердевания в естественных условиях.

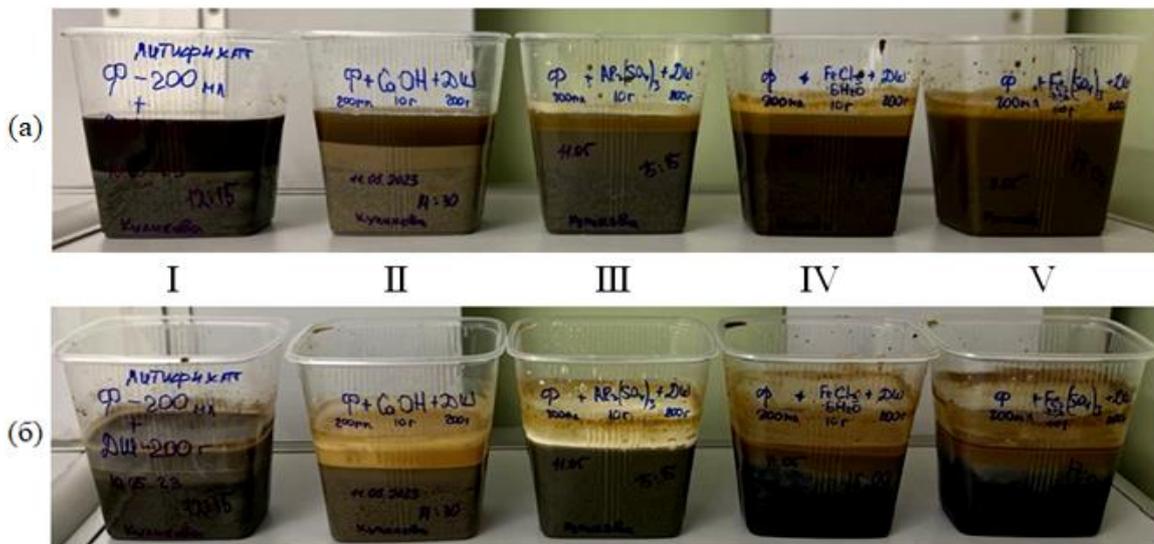


Рис. 3.11 – Подбор оптимального коагулянта по скорости отверждения смеси: (а) – в день приготовления смеси, (б) – на 14 день твердения; I – без коагулянта, II –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , III –  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , IV –  $\text{FeCl}_3$ , V –  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

При проведении лабораторных исследований осуществлялся подбор оптимального количества внесения доменного шлака по сроку отвердевания смеси (рисунок 3.12).

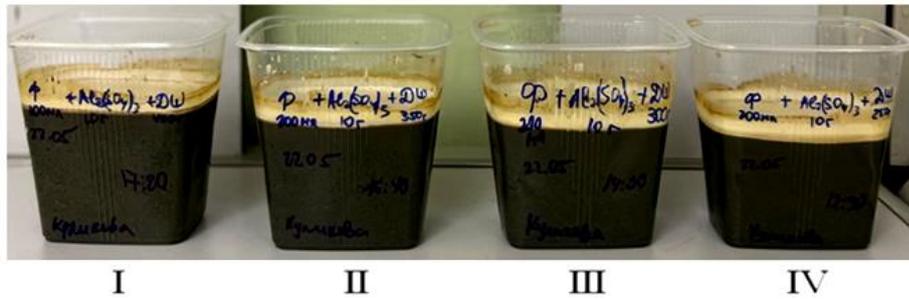


Рисунок 3.12 – Подбор оптимального количества вносимого шлака по сроку отвердевания смеси: I – 400 г; II – 350 г; III – 300 г; IV – 250 г

По результатам исследования было установлено, что добавление шлака свыше 300 г на 200 мл фильтрата и 10 г  $Al_2(SO_4)_3$  не оказывает существенного влияние на время отвердевания материала (рисунок 3.13). Таким образом, для дальнейших исследований шлак добавлялся в массовом соотношении 1 : 1 (фильтрат и доменный шлак, соответственно).

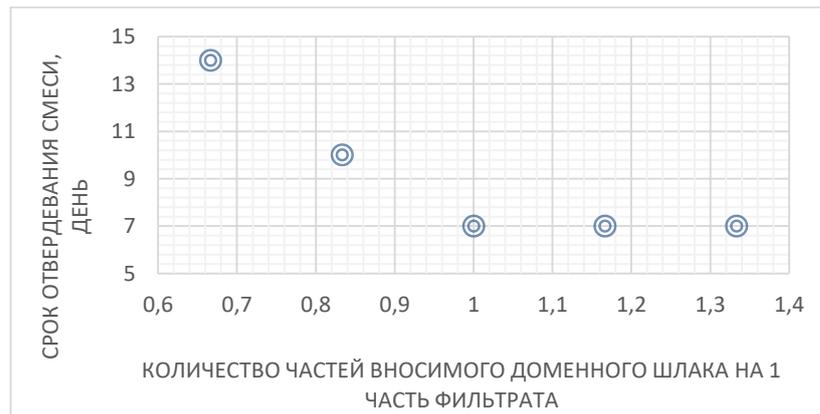


Рисунок 3.13 – Зависимость времени отвердевания материала от количества вносимого доменного шлака

Следующим этапом проводился подбор оптимального количества внесения сульфата алюминия по времени отвердевания материала (рисунок 3.14).

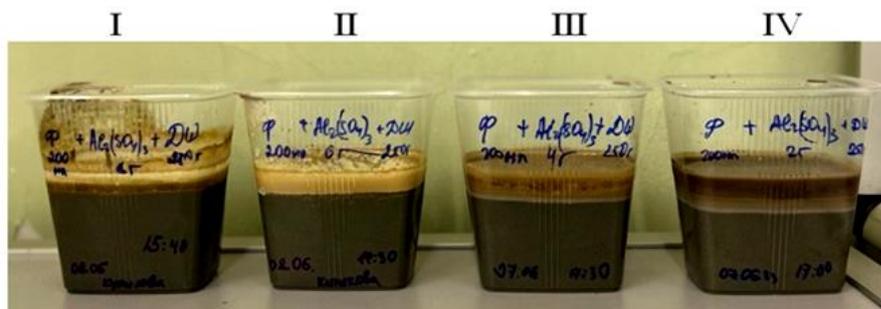


Рисунок 3.14 – Подбор оптимального количества вносимого коагулянта  $Al_2(SO_4)_3$ : I – 8 г; II – 6 г; III – 4 г; IV – 2 г

Было установлено, что добавление коагулянта  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  менее 8 г не хватает для связывания смеси на основе 200 мл фильтрата и 300 г доменного шлака, а материал начинает твердеть лишь после испарении лишней влаги (рисунок 3.15). При этом добавление коагулянта свыше 8 г не снижает времени схватывания смеси. Для дальнейших исследований было принято массовое соотношение фильтрата и коагулянта 1 : 0,027.

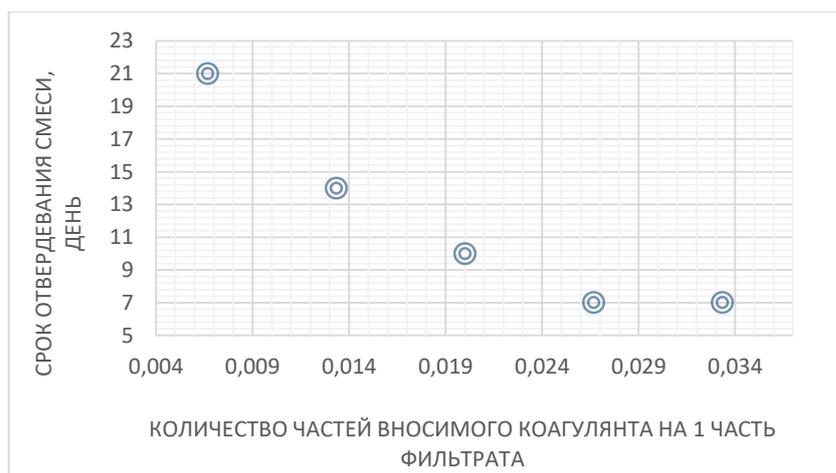


Рисунок 3.15 – Зависимость времени отвердевания материала от количества вносимого коагулянта  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Для установления зависимости скорости отвердевания литификата от размера частиц доменного шлака был проведен дополнительный ряд экспериментов (рисунок 3.16).

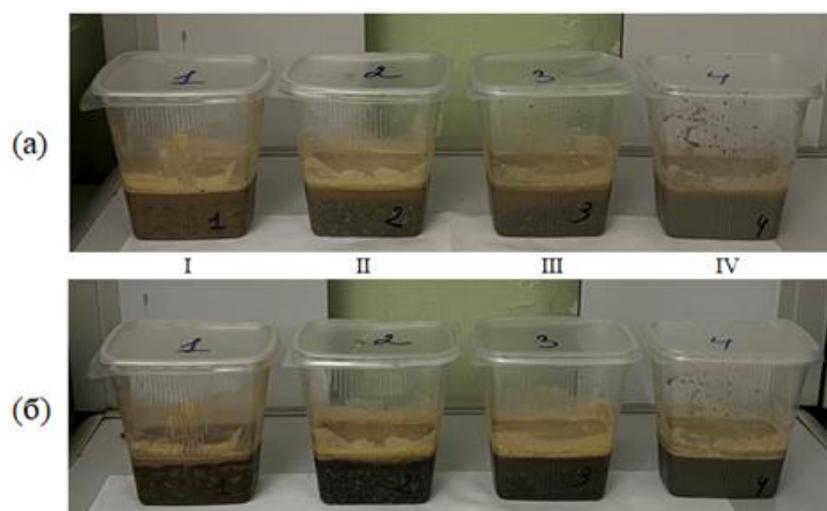


Рисунок 3.16 – Подбор оптимального размера частиц вносимого доменного шлака: (а) – 1 день твердения смеси; (б) – 7 день твердения смеси; I – 5-2 мм; II – 2-1 мм; III – 1-0,63 мм; IV – менее 0,63

При внесении доменного шлака в массовом соотношении 1 : 1 : 0,27 (фильтрат, доменный шлак, коагулянт) размером частиц менее 0,6 мм наблюдалось наилучшее время схватывания материала (рисунок 3.17). Это объясняется наилучшей гидратационной активностью мелкодисперсного шлака за счет его большей удельной площади поверхности.

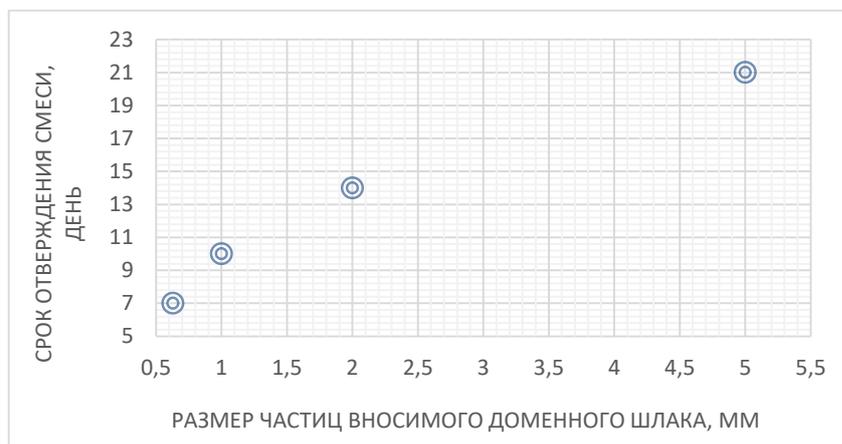


Рисунок 3.17 – Зависимость времени отвердевания литификата от размера частиц вносимого доменного шлака

Таким образом, была подобрана оптимальная по времени отвердевания рецептура литификата в массовом соотношении 1 : 1 : 0,27 (200 мл фильтрата, 8 г сульфата алюминия и 300 г доменного шлака) (рисунок 3.18). По истечению 7-14 дней с начала эксперимента литификат полностью твердеет и готов к дальнейшему использованию.

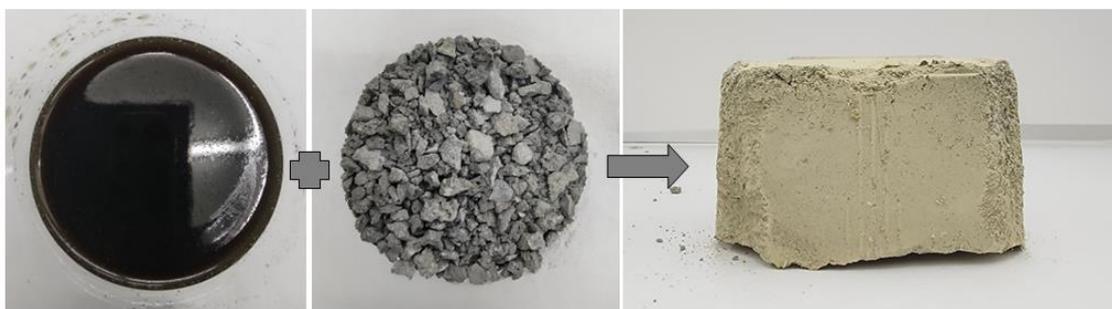


Рисунок 3.18 – Фильтрат полигонов ТКО, доменный шлак, полученный продукт литификации

### 3.5 Характеристики литификата

Для анализа безопасности полученного материала проводилось исследование по установлению класса его опасности методом биотестирования [80]. Для

проведения исследования была приготовлена водная вытяжка из литификата. Критерием токсичности считается снижение величины оптической плотности по сравнению с контрольным вариантом (дистиллированной водой) на 20% и более, а также при стимуляции роста водорослей на 30% и более (таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Биотестирование на культуре водоросли хлорелла (*Chlorella vulgaris*)

№ пробы	Кратность разбавления	Оптическая плотность после 22 часов культивирования <sup>6</sup>	Оптическая плотность после 22 часов культивирования средняя	Процентное отклонение от контроля, %	Оценка качества
1	Контроль	0,050	0,048	–	–
2		0,052			
3		0,044			
4		0,046			
5	Без разбавления	0,017	0,015	76,1	оказывает
6		0,016			
7		0,020			
8		0,013			
9	10	0,035	0,036	25,0	оказывает
10		0,035			
11		0,039			
12		0,035			
13	100	0,041	0,040	17,7	не оказывает
14		0,043			
15		0,038			
16		0,036			
17	1000	0,043	0,042	13,6	не оказывает
18		0,040			
19		0,042			
20		0,041			
21	10000	0,042	0,044	9,4	не оказывает
22		0,042			
23		0,041			
24		0,049			

При подавлении прироста более чем на 20% величина токсичной кратности разбавления (ТКР) рассчитывается по формуле (3.4).

$$\text{ТКР} = 10^{\frac{(\lg P_6 - \lg P_M) \cdot (I_M - 0,2)}{I_M - I_6}} + \lg P_M \quad (3.4)$$

где  $P_6$  – кратность разбавления (наибольшая), при которой процент отклонения был ниже критерия токсичности (20%);  $P_M$  – кратность разбавления

<sup>6</sup> За вычетом оптической плотности после добавления хлорелл до начала культивирования

(меньшая), при которой процент отклонения был выше критерия токсичности;  $I_6$  и  $I_m$  – отклонения от контроля, соответствующие этим разбавлениям, выраженные в долях.

Таким образом, по результатам расчета установлена токсичная кратность разбавления водной вытяжки из полученного отхода, при которой происходит подавление прироста по сравнению с дистиллированной водой на 20% – 48,5. Согласно приказу Минприроды России №536 при кратности разведения водной вытяжки от 1 до 100 отход можно отнести к 4 классу опасности.

Полученный литификат был проанализирован на содержание валовых, подвижных и водорастворимых форм тяжелых металлов (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Содержание элементов в литификате

Элемент	Валовые концентрации, мг/кг	Концентрации подвижных форм, мг/кг	Концентрации водорастворимых форм, мг/кг	ПДК <sup>7</sup> в почве, мг/кг	ПДК <sup>8</sup> подвижных форм веществ в почве, мг/кг
Fe	2531	146	0,9	–	–
Zn	3	0,3	0,1	220	23
Al	4967	198	17	–	–
Cr	126	1,6	0,1	–	6,0
Ni	55	1,6	0,4	80	4,0
Cd	менее 0,01	–	–	2,0	–
Cu	2,2	–	0,5	132	3,0
Mn	1471	410	1,9	1500	80
Pb	менее 0,05	–	–	130	6,0
Co	менее 0,01	–	–	–	5,0
Ca	223963	75728	3528	–	–
Ba	798	156	2,1	–	–
Mg	31374	7200	48	–	–
Na	7036	2500	1687	–	–
P	менее 0,05	–	–	–	–
Cl	менее 0,01	–	–	–	–
K	8132	2091	967	–	–
Sr	525	318	16,2	–	–
V	28	1,6	–	150	–
Hg	менее 0,01	–	–	2,1	–
As	31	–	–	10,0	–
Ti	3048	–	–	–	–

<sup>7</sup> ГН 2.1.7.2511-09 Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. 2009. 10 с.

<sup>8</sup> ГН 2.1.7.2041-06 Предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочно-допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. 200. 15 с.

Из полученных данных следует, что концентрации тяжелых металлов в литификате не превышают предельно-допустимые концентрации в почвах населенных пунктов, за исключением мышьяка. Тем не менее, согласно проведенным исследованиям, подвижных и водорастворимых форм мышьяка в вытяжках из литификата выявлено не было, что говорит о том, что при инфильтрации через него атмосферных осадков загрязняющие компоненты не будут вымываться в почву, находящуюся в зоне воздействия полигона ТКО и аккумулироваться растениями.

К критерию отнесения отхода к тому или иному классу опасности помимо кратности разведения водной вытяжки, при которой отсутствует вредное воздействие на гидробионты, относится степень опасности отхода для окружающей среды [85].

Степень опасности отхода для окружающей среды  $K$  определяется по сумме степеней опасности веществ, составляющих отход, для окружающей среды  $K_i$  (3.5):

$$K = K_1 + K_2 + \dots + K_m \quad (3.5)$$

где  $K_1, K_2, K_m$  – показатели степени опасности отдельных компонентов отхода для окружающей среды;  $m$  – количество компонентов отхода.

Степень опасности компонента отхода для окружающей среды  $K_i$  рассчитывается как отношение концентрации компонента отхода  $C_i$ , мг/кг к коэффициенту его степени опасности для окружающей среды  $W_i$ , мг/кг (3.6):

$$K_i = \frac{C_i}{W_i} \quad (3.6)$$

Коэффициентом степени опасности компонента отхода для окружающей среды  $W_i$  является показатель, численно равный количеству компонента отхода, ниже значения которого он не оказывает негативного воздействия на окружающую среду. Значение данного коэффициента зависит от унифицированного относительного параметра опасности компонента отхода для окружающей среды  $Z_i$  и определяется по одной из формул (3.7):

$$\lg W_i = \begin{cases} 4 - \frac{4}{Z_i} & \text{для } 1 < Z_i < 2 \\ Z_i & \text{для } 2 \leq Z_i \leq 4 \\ 2 + \frac{4}{6 - Z_i} & \text{для } 4 < Z_i < 5 \end{cases} \quad (3.7)$$

Унифицированный относительный параметр опасности компонента отхода для окружающей среды  $Z_i$  зависит от относительного параметра опасности компонента отхода для окружающей среды  $X_i$  (3.8):

$$Z_i = 4 \cdot \frac{X_i}{3} - \frac{1}{3} \quad (3.8)$$

Относительный параметр опасности компонента отхода для окружающей среды  $X_i$  рассчитывается по формуле (3.9) [88]:

$$X_i = \frac{(\sum_{j=1}^n B_j) + B_{inf}}{n + 1} \quad (3.9)$$

где  $B_j$  – значение балла, соответствующее каждому оцененному первичному показателю опасности компонента отхода;  $j$  – оцененный первичный показатель опасности компонента отхода;  $n$  – количество оцененных первичных показателей опасности компонента отхода;  $B_{inf}$  – значение балла, соответствующее показателю информационного обеспечения системы первичных показателей опасности компонента отхода.

Первичные показатели опасности компонента отхода характеризуют степени их опасности для различных компонентов природной среды и представлены в приложении №2 Приказа Минприроды РФ № 536. Значения баллов  $B_{inf}$ , соответствующие показателю информационного обеспечения, определяемого путем деления числа оцененных первичных показателей опасности компонента отхода  $n$  на 12, присваивается интервалам его изменения согласно таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Значения баллов  $B_{inf}$  в зависимости от интервала изменения показателя информационного обеспечения [88]

Диапазоны изменения показателя информационного обеспечения ( $n/12$ )	Балл ( $B_{inf}$ )
$<0,5$ ( $n < 6$ )	1
$0,5-0,7$ ( $n = 6-8$ )	2
$0,71-0,9$ ( $n = 9-10$ )	3
$>0,9$ ( $n \geq 11$ )	4

Компоненты отходов, состоящие из таких химических элементов как сера, кремний, алюминий, железо, натрий, калий, кальций, магний, титан в концентрациях, не превышающих их содержание в основных типах почв, относятся к практически неопасным компонентам отходов с параметром  $X_i$ , равным 4, и, следовательно, коэффициентом  $W_i$ , равным  $10^6$ . Для остальных компонентов отходов  $K_i$  определяется в соответствии с расчетами. Значения коэффициента  $W$  для наиболее распространенных компонентов отходов приведены в приложении №4 Приказа Минприроды РФ N 536. Расчет класса опасности литификата представлен в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Расчет класса опасности литификата

Состав	Концентрация, мг/кг	$X_i$	$Z_i$	$\lg W_i$	$W_i$	$K_i$
Fe	2531				1000000	0,0025
Zn	3	2,25	2,67	2,67	463,4	0,0065
Al	4967				1000000	0,0050
Cr	12	1,75	2	2	100	0,1200
Ni	55	1,83	2,11	2,11	128,8	0,4270
Cd	менее 0,01	1,42	1,56	1,43	26,9	0
Cu	2,2	2,17	2,56	2,56	358,9	0,0061
Mn	1471	2,3	2,37	2,73	537	2,7393
Pb	менее 0,05	1,46	1,61	1,52	33,1	0
Co	менее 0,01				1000	0
Ca	223963				1000000	0,2240
Si	52400				1000000	0,0524
Mg	31374				1000000	0,0314
S	5900				1000000	0,0059
Na	7036				1000000	0,0070
P	менее 0,05				1000000	0
K	8132				1000000	0,0081
Sr	525	2,86	3,47	3,47	2951	0,1779
Ti	3048				1000000	0,0030
V	28				1150	0,0243
Степень опасности отхода (K)						47,15

Таким образом, степень опасности отхода для окружающей среды  $K$  менее 10, что соответствует V классу опасности по приложению №1 Приказа Минприроды РФ № 536. В случае, если на основании расчета степени опасности отхода для окружающей среды получен V класс опасности, для его подтверждения проводится биотестирование. При несовпадении классов опасности устанавливается класс опасности отхода на основании кратности разведения

водной вытяжки из отхода. Таким образом, для полученного материала установлен IV класс опасности.

### 3.6 Выводы к третьей главе

1. Утилизация заскладированного доменного шлака, использование которого по существующим направлениям вторичного использования ограничено составом и незавершенными процессами распадов, должна производиться по направлениям, где данные факторы не учитываются.

2. Предотвращение накопления некондиционных отходов доменного производства с образованием многотоннажных техногенных массивов следует проводить путем использования шлака в качестве активной минеральной добавки при стабилизации фильтрата полигонов ТКО.

3. В настоящее время в России основным способом обращения с коммунальными отходами является их наземное складирование на полигонах.

4. Одной из основных экологических проблем складирования ТКО на полигонах является образование высокотоксичных сточных вод (фильтрата), очистка которых существующими методами является экономически не целесообразной и экологически неэффективной.

5. Проведённые экспериментальные исследования показали, что утилизацию доменного шлака эффективно производить совместно с фильтратом полигонов ТКО, путём стабилизации жидкого отхода.

6. Проведённые эксперименты позволили установить оптимальную дозировку внесения в фильтрат коагулянта и доменного шлака в массовом соотношении 1 : 1 : 0,027 (фильтрат, доменный шлак, коагулянт, соответственно) и показали, что полученный литификат имеет IV класс опасности и не является токсичным. При этом концентрации тяжелых металлов не превышают предельно-допустимые концентрации в почвах населенных пунктов.

## ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА И ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕРОПРИЯТИЯ ПО УТИЛИЗАЦИИ НЕКОНДИЦИОННЫХ ОТХОДОВ ДОМЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

Комплексное мероприятие по утилизации шлаков доменного производства, применение которых по существующим направлениям их вторичного использования ограничено их составом и незавершенными процессами распадов, в общем виде представляет собой создание нового направления утилизации шлака, где их состав и процессы распада не играют ключевую роль, для предотвращения его накопления в техногенных массивах.

К основным этапам осуществления предлагаемого средозащитного мероприятия можно отнести:

- 1) Выемка и транспортировка доменного шлака к месту сбора фильтрата полигонов ТКО из дренажных систем для дальнейшего использования;
- 2) Измельчение шлака до размеров частиц менее 0,6 мм;
- 3) Литификация фильтрата полигонов ТКО измельченным доменным шлаком и коагулянтом  $Al_2(SO_4)_3$ ;
- 4) Отвердевание полученного материала;
- 5) Использование полученного материала в качестве пересыпного изоляционного техногрунта при складировании отходов ТКО.

При разработке технологического решения по утилизации некондиционных отходов доменного производства учитывалась возможность использования имеющихся на полигонах складирования ТКО технологий и оборудования для минимизации затрат при реализации проекта.

### 4.1 Правила эксплуатации полигонов ТКО

Жизненный цикл полигона складирования ТКО охватывает длительный промежуток времени и включает в себя периоды его проектирования и эксплуатации, рекультивации после закрытия, а также полной ассимиляции заскладированных отходов. Данные этапы существования полигона могут длиться свыше нескольких тысяч лет [11].

При проектировании полигона ТКО учитывается тот факт, что срок его эксплуатации должен составлять не менее 15-25 лет. В зависимости от численности проживающего населения и планируемой высоты складирования ТКО подбирается необходимая площадь земельного участка под размещение отходов. На данном этапе должны быть рассмотрены и учтены все факторы, связанные с негативным воздействием на окружающую среду полигона на всем сроке его существования. К основным мероприятиям по созданию безопасной экологической обстановки при эксплуатации полигона ТКО относится: создание изоляционной защиты дна полигона от проникновения сточных вод в грунты, подземные и поверхностные воды; дополнительная изоляция полигона – промежуточная в течение всего срока складирования отходов и окончательная при завершении эксплуатации полигона; обеспечение полигона дренажной системой для сбора фильтрата полигонов ТКО и устройствами для дегазации биогаза, накапливаемого в массиве; рекультивация поверхности полигона после окончания его эксплуатации; мониторинг полигона во время эксплуатации и после его закрытия.

К основным технологическим операциям при эксплуатации полигона ТКО относится прием и складирование отходов (рисунок 4.1). После разгрузки необходимо проводить выравнивание слоя отходов и их уплотнение, что позволяет увеличить вместимость полигона и снизить пожароопасность отходов за счет устранения воздушных полостей между частицами ТКО и невозможности притока кислорода к материалу, склонному к окислению. Помимо прочего уплотнение отходов необходимо для минимизации инфильтрации атмосферных осадков с целью сокращения объемов образующихся сточных полигонных вод, недопущения создания нор и лазеек для крыс и других животных, а также обеспечения устойчивости рабочего тела для предотвращения сползания отходов по боковым откосам [95].

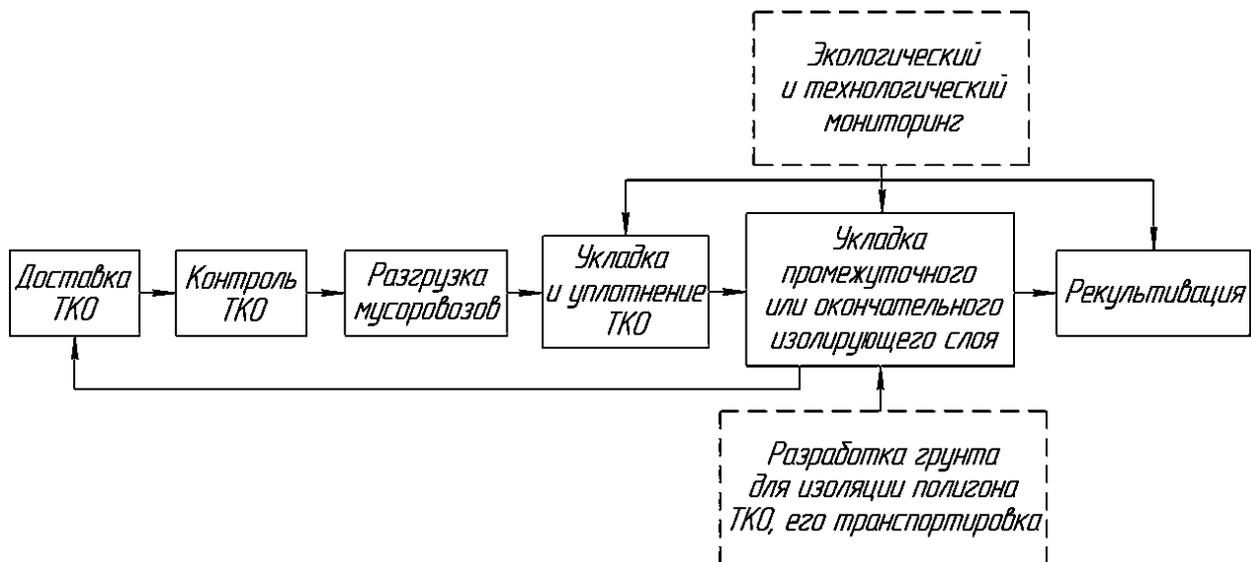


Рисунок 4.1 – Основные технологические операции при эксплуатации полигона

Слой ТКО уплотняются катками и могут достигать максимальной плотности 670-800 кг/м<sup>3</sup>, что в 4-5 раз больше первоначальной насыпной плотности отхода. После достижения уплотненного слоя коммунальных отходов высотой 2 м необходима засыпка полигона изолирующим слоем грунта [46]. Складирование отходов необходимо проводить послойно, чередуя уплотненные твердые коммунальные отходы и инертные материалы с целью обеспечения процессов гниения отходов и защиты окружающей среды от негативного воздействия выделяющихся вредных газообразных веществ в атмосферу.

Изоляция уплотненного слоя ТКО производится слоем 0,15-0,25 м инертного материала в зависимости от степени его укатки. При уплотнении изоляционного материала катками в 3,5 раза допускается изоляция слоем 0,15 м. Изоляция производится ежедневно в теплый период года при температуре воздуха выше 5°C и не реже одного раза в трое суток в холодный период при температуре воздуха менее 5°C, при условии, что изолируемый уплотненный слой ТКО не превышает 2 м.

#### 4.2 Анализ существующих материалов для пересыпки ТКО

К основным требованиям, предъявляемым к используемому для пересыпки ТКО изолирующему материалу, относятся:

- 1) Инертность материала по отношению к складировемым отходам;

- 2) Водо- и газопроницаемость;
- 3) Наличие сорбционных свойств для препятствия распространения запахов гниения;
- 4) Отсутствие таких свойств, как слеживаемость, летучесть, пыление, взрывоопасность, самовозгорание;
- 5) Недопущение проникновения грызунов, птиц и других животных и неудобство для создания ими лазеек и нор.

В качестве традиционных материалов, применяемых для пересыпки отходов на полигонах ТКО, используются природные материалы – грунты. Использование природных грунтов в большинстве случаев достигается за счет предварительной разработки земельных площадей под устройство настоящего или будущего полигонов складирования ТКО (рисунок 4.2). Однако добыча грунта для данных целей является экономически затратным процессом, а в зимний период становится невозможным из-за промерзания грунтов. Помимо прочего, работы по добыче природного материала нарушают гидрологический режим и загрязняют почвы и водоемы.

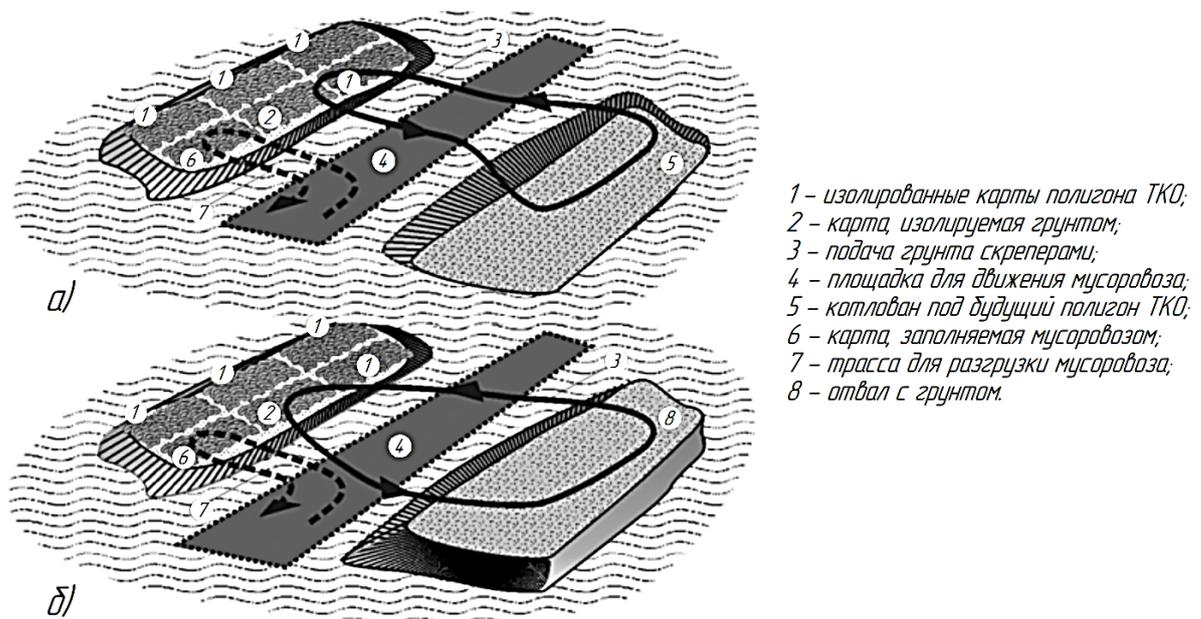


Рисунок 4.2 – Схема изоляции полигона ТКО грунтом: а) при разработке котлована под устройство будущего полигона ТКО; б) при разработке насыпного отвала с грунтом

С целью экономии все чаще в качестве послойного изолирующего материала применяют строительные отходы, известь, мел, древесину, стеклобой, битый кирпич, шлаки различного происхождения и прочие промышленные отходы и не используемые материалы. Их применение особо актуально в зимний период года при промерзании природных грунтов. Однако объемы образования искусственно созданных неиспользуемых материалов ниже, чем потребность полигона в них, что создает препятствия на пути их использования. Строительные отходы в свою очередь неоднородны по составу и содержат недопустимые к использованию элементы, например, металлические включения, и требуют дополнительной обработки перед применением: сортировку, дробление и измельчение, грохочение или просеивание.

Также разработаны специальные смеси для изоляции полигонов ТКО на основе отходов, содержащих алюмосиликатную породу (бытовые, промышленные отходы, донные осадки и т.д.), с добавлением извести, портландцемента и органического сорбента – торфа, сапропеля или древесной муки [71]. Тем не менее, данная технология сложна в реализации из-за многокомпонентного состава смеси, кроме того, полученный материал способен к самовозгоранию из-за содержащегося в составе органического сорбента.

Предлагаются способы использования в качестве изолирующего грунта разнообразных отходов, в частности, отходов «красного» терриконика, подвергшегося в процессе хранения самовозгоранию и содержащие песок и щебень в своем составе [75]. В их составе в отличие от «черных» терриконики не содержится свободный углерод, что должно исключать возможность самовозгорания материала. При этом полностью исключить попадание окисляющегося материала в состав отхода невозможно, что не обеспечивает в должной мере безопасность его применения. Это создает необходимость подбора и создания альтернативного материала, который будет соответствовать экологическим, техническим и экономическим требованиям и целям полигона ТКО.

### 4.3 Физико-механические свойства литификата

Для дальнейшего использования материала, полученного на основе стабилизации доменным шлаком фильтрата полигонов ТКО, требуется определение его основных физико-механических свойств, в частности, истинной и насыпной плотностей, пустотности, гранулометрического состава, коэффициента фильтрации материала, растворимости, прочности и т.д.

Полученный стабилизированный техногрунт на основе литификата перед началом исследований на физико-механические свойства предварительно был измельчен до сыпучего состояния (рисунок 4.3). Измельчение проводилось в ступке без использования дополнительного оборудования, так как материал мгновенно разрушался под действием внешних сил без пластичной деформации.



Рисунок 4.3 – Техногрунт, полученный на основе литификации фильтрата полигонов ТКО доменным шлаком

#### ***Истинная плотность материала***

Истинной плотностью материала является масса единицы его объема в абсолютно плотном состоянии без допущения образования пор или пустот между частицами. Определение истинной плотности заключается в определении массы песка в абсолютно плотном состоянии до и после кипячения в дистиллированной воде [30]. По результатам двух параллельных испытаний было установлено, что истинная плотность литификата  $1,85 \pm 0,02$  г/см<sup>3</sup>.

#### ***Насыпная плотность материала***

Насыпной плотностью материала является масса единицы его объема в неуплотненном состоянии с учетом пор и пустот между частицами. Определение

насыпной плотности заключается во взвешивании цилиндрического сосуда с материалом без учета массы сосуда при его заполнении с высоты  $10 \pm 3$  см от верхнего ободка [29]. Насыпная плотность измельченного литификата по результатам двух проведенных параллельных испытаний составила  $1,38 \pm 0,10$  г/см<sup>3</sup>.

### ***Пустотность***

Пустотностью представлен объем незаполненного пространства между частицами материала. Определение значения пустотности производится на основании предварительно установленных значений истинной  $\rho_{и}$  и насыпной  $\rho_{н}$  плотностей (4.1):

$$V_{п} = \frac{(\rho_{и} - \rho_{н})}{\rho_{и}} \cdot 100, \% \quad (4.1)$$

где  $V_{п}$  – пустотность материала, %;  $\rho_{и}$  – истинная плотность, г/см<sup>3</sup>;  $\rho_{н}$  – насыпная плотность, г/см<sup>3</sup>.

Таким образом, пустотность литификата составляет 25% от общего объема используемого материала.

### ***Гранулометрический состав***

Гранулометрический состав материала представляет собой массовое распределение частиц разного размера (диаметра) в процентах от общего. Гранулометрический состав техногрунта на основе литификата определялся на лазерном анализаторе размеров частиц HORIBA модификации LA-950, принцип действия которого основан на регистрации оптического излучения, рассеянного частицами материала, закладываемого в кювету анализатора. Результаты гранулометрического состава представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Гранулометрический состав техногрунта

№ п/п	Диаметр, мкм	Содержание, %	Общее содержание материала, проходящего через сито, %
1	2,976	0,124	0,124
2	3,409	0,161	0,286
3	3,905	0,210	0,496
4	4,472	0,275	0,770
5	5,122	0,360	1,130
6	5,867	0,469	1,598

Продолжение таблицы 4.1

№ п/п	Диаметр, мкм	Содержание, %	Общее содержание материала, проходящего через сито, %
7	6,720	0,603	2,201
8	7,697	0,760	2,961
9	8,816	0,932	3,893
10	10,097	1,111	5,004
11	11,565	1,287	6,291
12	13,246	1,428	7,719
13	15,172	1,516	9,235
14	17,377	1,552	10,788
15	19,904	1,559	12,346
16	22,797	1,567	13,914
17	26,111	1,605	15,519
18	29,907	1,685	17,204
19	34,255	1,803	19,006
20	39,234	1,954	20,961
21	44,938	2,137	23,097
22	51,471	2,313	25,410
23	58,953	2,467	27,877
24	67,523	2,584	30,462
25	77,340	2,626	33,088
26	88,583	2,599	35,687
27	101,460	2,521	38,208
28	116,210	2,443	40,650
29	133,103	2,443	43,093
30	152,453	2,572	45,665
31	174,616	2,812	48,477
32	200,000	3,148	51,625
33	229,075	3,531	55,156
34	262,376	3,905	59,061
35	300,518	4,257	63,318
36	344,206	4,664	67,982
37	394,244	5,147	73,129
38	451,556	5,515	78,643
39	517,200	5,488	84,131
40	592,387	5,035	89,166
41	678,504	4,122	93,288
42	777,141	2,924	96,212
43	890,116	1,841	98,053
44	1019,515	1,045	99,097
45	1167,725	0,580	99,678
46	1337,481	0,322	100,000

Таким образом, по результатам проведенного анализа было установлено, что размер частиц техногрунта на основе литификата колеблется от 3,0 мкм до 1,3 мм.

#### ***Коэффициент фильтрации***

Коэффициент фильтрации грунтов характеризует их проницаемость по отношению к конкретной фильтрующейся воде при полном насыщении и равен скорости фильтрации воды при единичном градиенте напора [25].

Один из вариантов определения коэффициента фильтрации проводится с использованием трубки Г.Н. Каменского (рисунок 4.4) [7]. Трубка имеет диаметр 2-4 см и длину 23-25 см, нижний конец закрыт сеткой или марлей. Нулевое деление расположено на 3-5 см ниже от верхнего края трубки, а 20-е деление располагается у ее основания. Цена деления 1 см.

Грунт загружается в трубку высотой 10 см и утрамбовывается. Сверху слоя грунта насыпают гравий слоем 1-2 см для предотвращения размыва материала. Грунт предварительно насыщают, опуская трубку в емкость с водой. После полного насыщения грунта сверху наливают воду до уровня выше нулевой отметки и поднимают трубку из воды и закрепляют на штативе. Далее засекают время прохождения уровня воды в трубке от 0 до 3 для малопроницаемых материалов. Дополнительно определяется температура воды  $T$ , °С.

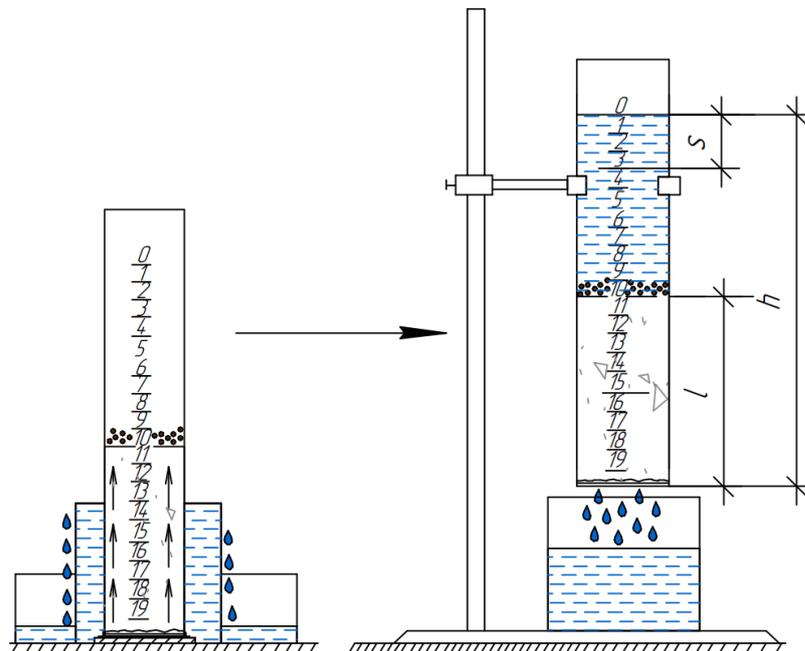


Рисунок 4.4 – Определение коэффициента фильтрации грунта в трубке Г.Н. Каменского

На основании полученных данных вычисляют коэффициент фильтрации (4.2):

$$K_{\phi} = \left(\frac{l}{t}\right) \cdot f\left(\frac{S}{h}\right) \quad (4.2)$$

где  $K_{\phi}$  – коэффициент фильтрации, см/с;  $l$  – длина пути фильтрации, см;  $t$  – время понижения уровня воды в трубке от 0 до 3, с;  $S$  – понижение уровня воды в трубке (см) за время  $t$  (с);  $h$  – первоначальный напор, см. Величина  $f(S/h)$  является табличным значением. Дополнительно вычисляется и учитывается температурная поправка ТП для уточнения коэффициента фильтрации при 10°C –  $K_{\phi 10}$ . Для получения среднего значения коэффициента фильтрации опыт повторяют несколько раз при различных понижениях уровня воды в трубке (см) за время  $t$  (с). Все полученные в процессе опыта результаты и произведенные вычисления отражены в таблице 4.2.

Температурная поправка ТП вводится для того, чтобы рассчитать коэффициент фильтрации для реальных условий, где температура воды в среднем будет равна 10°C и рассчитывается для двух температур – предполагаемой и реальной (4.3):

$$ТП = 1 + 0,0337 \cdot T + 0,000221 \cdot T^2 \quad (4.3)$$

где  $T$  – реальная температура воды в момент испытания.

Конечный коэффициент фильтрации при температуре воды 10°C определяется с учетом температурных поправок (4.4):

$$K_{\phi 10} = \frac{K_{\phi} \cdot ТП_{10}}{ТП_T} \quad (4.4)$$

где  $K_{\phi 10}$  – коэффициент фильтрации при 10°C, м/сут;  $K_{\phi}$  – коэффициент фильтрации при реальной температуре воды;  $ТП_{10}$  – температурная поправка для 10°C;  $ТП_T$  – температурная поправка для реальной температуры пропускаемой воды.

Таблица 4.2 – Результаты определения коэффициента фильтрации техногрунта на основе литификата в трубке Г.Н. Каменского

№ опыта	h, см	S, см	t, сек	S/h	f(S/h)	l, см	$K_{\phi}$ , м/сек	T, °C	ТП <sub>T</sub>	ТП <sub>10</sub>	$K_{\phi 10}$ , м/сут
1	9	1	1293	0,11	0,117	11	0,0009954	21	1,80	1,36	0,65
2	9	2	2611	0,22	0,248	11	0,0010448	21	1,80	1,36	0,68
3	9	3	3927	0,33	0,400	11	0,0011204	21	1,80	1,36	0,75

Таким образом, был установлен коэффициент фильтрации техногрунта на основе литификата в диапазоне 0,65-0,75 м/сут.

### ***Растворимость***

Далее проводились экспериментальные исследования по оценке растворимости полученного техногрунта (таблица 4.3). Растворимость полученного литификата была проанализирована гравиметрическим методом [31]. Для этого была приготовлена водная вытяжка из навески пробы массой  $m_{пр}$ , к которой добавили пятикратное количество дистиллированной воды (1:5). Полученный раствор перемешивался на мешалке в течение часа, после чего был отфильтрован через фильтр, предварительно прокаленный и взвешенный ( $m_1$ ) в бюксе. После фильтр с осадком был просушен до окончания изменения массы и взвешен ( $m_2$ ) вместе с бюксом. Расчет растворимости  $P$  производился по формуле (4.5):

$$P = \frac{100 \cdot (m_2 - m_1)}{m_{пр}} \quad (4.5)$$

Таблица 4.3 – Растворимость литификата

№ пробы	Масса пробы $m_{пр}$ , г	Масса бюкса с фильтром высушенные $m_1$ , г	Масса бюкса с фильтром высушенные с осадком $m_2$ , г	Масса нерастворимой части, г	Растворимость литификата, %
1	5,003	62,189	67,041	4,852	3,02
2	5,007	62,683	67,540	4,857	3,00

Таким образом, по результатам исследования было установлено, что лишь 3% от полученного материала будет вымываться при взаимодействии с водой.

### ***Прочность***

Прочностью материала называется его способность сопротивляться разрушающему воздействию внешних сил. Литификат является хрупким материалом и способен разрушаться под действием внешних сил без остаточных деформаций.

#### **4.4 Анализ возможности применения техногрунта на основе литификата в качестве материала для пересыпки отходов ТКО**

Согласно инструкции по проектированию, эксплуатации и рекультивации полигонов ТКО, в качестве изолирующего материала допускается использование промышленных отходов при соблюдении следующих условий [46]:

- 1) Класс опасности не выше IV;
- 2) Содержание токсичных веществ в водной вытяжке из отхода (на 1 кг отхода 1 л воды) ниже, чем в фильтрационных водах полигона ТКО;
- 3) Интегральный показатель БПК<sub>20</sub> и ХПК не более 300 мгО<sub>2</sub>/л;
- 4) Однородность материала с размером частиц не более 0,25 м.

##### ***Класс опасности отхода***

Полученный путем стабилизации доменным шлаком фильтрата полигонов ТКО техногрунт был проанализирован по двум критериям отнесения отхода к I-V классам опасности – степень опасности отхода для окружающей среды (расчетный метод) и кратность разведения водной вытяжки из отхода, при которой вредное воздействие на гидробионты отсутствует (метод биотестирования). Полученный техногрунт можно отнести к 4 классу опасности, так как кратность разведения водной вытяжки из отхода, не оказывающая вредное воздействие на гидробионты, находится в диапазоне от 1 до 100.

##### ***Содержание токсичных веществ в водной вытяжке***

Для применения отхода в качестве изоляционного материала необходимо, чтобы в его водной вытяжке содержание токсичных веществ было на уровне или ниже, чем в фильтрате полигона ТКО. Для приготовления водной вытяжки из отхода необходимо соблюсти следующее отношение: на 1 кг отхода 1 л дистиллированной воды. В таблице 4.4 приведен сравнительный анализ параметров водной вытяжки из литификата и фильтрата с полигона ТКО, расположенного в Липецкой области.

Таблица 4.4 – Сравнительный анализ параметров водной вытяжки из литификата и фильтрата с полигона ТКО

Показатель	Единицы измерения	Водная вытяжка из литификата	Фильтрат с полигона ТКО
pH	ед.	12,1	7,8
Cu	мг/дм <sup>3</sup>	0,29	0,30
Cd		не обнаружен	0,267
Hg		не обнаружен	<0,005
Pb		не обнаружен	<0,1
As		не обнаружен	<0,01
Zn		0,11	6,50
Ni		0,40	0,40

Из полученных данных следует, что концентрации тяжелых металлов в литификате ниже или на уровне фильтрата с полигона ТКО, расположенного в Липецкой области. Тем не менее, согласно проведённым исследованиям, pH водной вытяжки из литификата выше, чем pH фильтрата, так как шлак является щелочным материалом.

#### ***БПК20 и ХПК***

Использование промышленных отходов для послойной изоляции ТКО возможно при условии, что интегральный показатель БПК20 и ХПК составляет не более 300 мгО<sub>2</sub>/л. По результатам анализа водной вытяжки из литификата интегральная потребляемость кислорода снизилась в 25 раз по сравнению с тем же показателем в фильтрате с полигона ТКО и составила 260 мгО<sub>2</sub>/л, где ХПК – 173 мгО<sub>2</sub>/л, а БПК20 – 87 мгО<sub>2</sub>/л.

#### ***Однородность материала***

Материал для изоляции полигонов ТКО в процессе его эксплуатации должен быть однородным с размером частиц менее 25мм. Литификат является хрупким материалом и легко крошится после отвердевания. Анализ размеров частиц техногрунта на основе литификата показал, что материал имеет размер частиц менее 1,3 мм (рисунок 4.5).

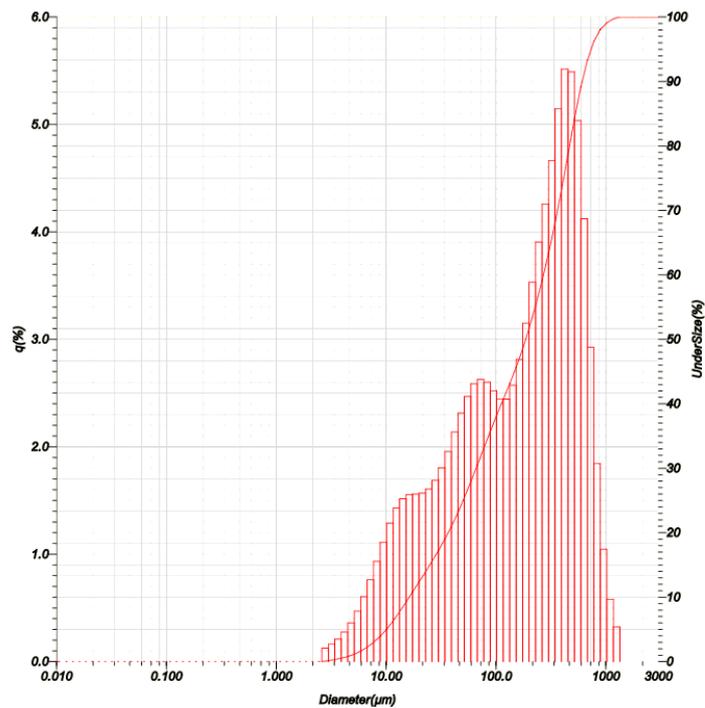


Рисунок 4.5 – Распределение размеров частиц техногрунта на основе литификата

### ***Водопроницаемость***

Одним из условий возможности применения материала в качестве изоляционного грунта является его водопроницаемость. По результатам анализа для техногрунта на основе литификата был установлен коэффициент фильтрации в диапазоне 0,65-0,75 м/сут, что свидетельствует о его хорошей пропускной способности. При прохождении атмосферных осадков сквозь материал вымываться будет всего лишь 3%.

### ***Насыпная плотность***

Изолирующий материал должен хорошо уплотняться для недопущения устройства лазеек и нор грызунами, птицами и другими животными. Насыпная плотность техногрунта на основе литификата составляет 1,28-1,48 т/м<sup>3</sup> при насыпной плотности уплотнённых коммунальных отходов от 0,8 до 1,5 т/м<sup>3</sup>, что свидетельствует о его хорошей уплотняемости.

### ***Газопроницаемость***

Для применения техногрунта необходимо, чтобы он обладал свойством газопроницаемости – способностью пропускать сквозь себя газ. На газопроницаемость влияет наличие и размер пор. Пустотность литификата, рассчитанная на основе истинной и насыпной плотности, составляет 25% от общего

объема используемого материала, что свидетельствует о его способности пропускать газообразные вещества.

Таким образом, подтверждается возможность использования, полученного техногрунта на основе литификата в нуждах полигона для послойной изоляции складированных коммунальных отходов.

#### **4.5 Технологическая цепочка создания техногрунта на основе литификата и его использование в нуждах полигона ТКО**

По результатам установления дозировок внесения в фильтрат коагулянта и доменного шлака с целью получения техногрунта для использования его в качестве изоляционного материала при складировании ТКО была разработана технологическая схема его производства (рисунок 4.6).

Образующийся в печи при выплавке чугуна раскаленный жидкий доменный шлак направляется в шлаковозах на участок слива, расположенный на территории металлургического комбината. После остывания шлак разрабатывается экскаваторами комбината, погружается в самосвалы и транспортируется до площадки литификации, расположенной у карт складирования ТКО на расстоянии 30 м от участка слива шлака. На площадке литификации шлак подвергается предварительному измельчению на дробильной установке 3 до размеров частиц менее 0,6 мм и складировается в бункер 4.

На рассматриваемом полигоне складирования ТКО имеется дренажная система для сбора фильтрата, предотвращающая его попадание в грунтовые воды, и обеспечивающая его отвод с полигона на поверхность для дальнейшей очистки (рисунок 4.7). Дренажная система имеет горизонтальную конструкцию в основании полигона, где прошедшие сквозь толщу депонированных отходов атмосферные осадки, а также выделяющаяся в процессе разложения отходов влага, по трубам направляются в пруд-накопитель 1. Из пруда фильтрат перекачивается насосами в емкость для сбора фильтрата 2 и направляется на площадку литификации.

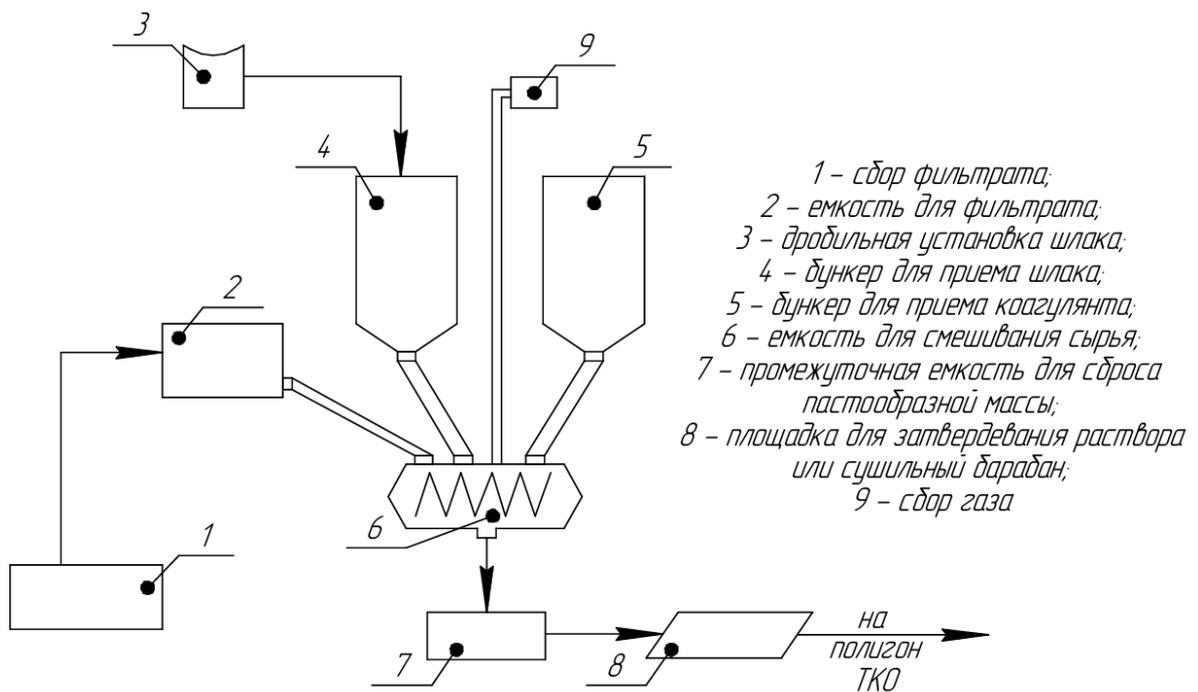


Рисунок 4.6 – Технологическая цепочка создания техногрунта на основе литификата

Из емкости для сбора фильтрат отправляется в смеситель для твёрдых сыпучих и тестообразных сред 6, который представляет собой горизонтально закрепленный на валу цилиндрический барабан (рисунок 4.8). Из бункера 5 в смеситель подается сульфат алюминия. После перемешивания фильтрата и коагулянта происходит интенсивное пенообразование и газовыделение, а также осадок выпадают растворенные в фильтрате органические соединения. Для улавливания отходящих газов от смесителя проложен газоход в установку для их очистки 9. После полного растворения сульфата алюминия в смеситель поступает из бункера 4 измельченный доменный шлак и смесь снова перемешивается. При добавлении шлака начинается процесс отверждения материала.

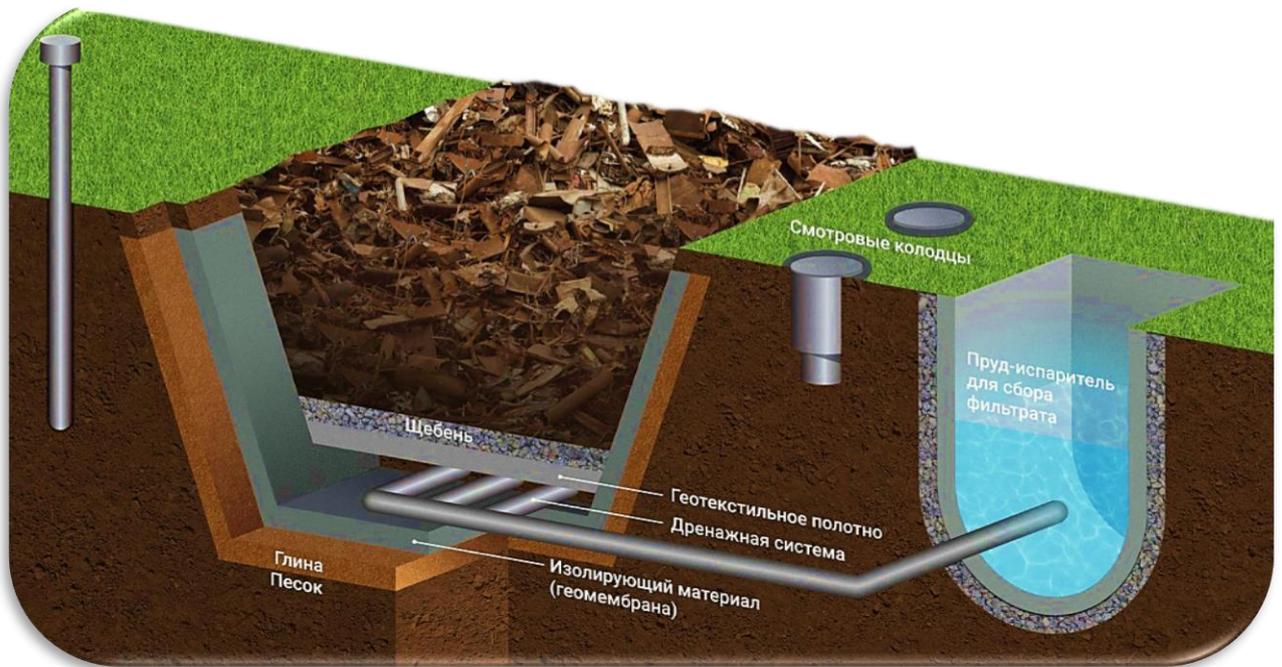


Рисунок 4.7 – Дренажная система полигона складирования ТКО

В результате смешения всех компонентов формируется пастообразный материал, который из смесителя поступает на площадку твердения 7. При необходимости возможна установка промышленного сушильного барабана. После отверждения в течение 7-14 дней материал транспортируется на полигон складирования ТКО для дальнейшего использования в качестве изоляционного материала при пересыпке отходов.



Рисунок 4.8 – Смеситель для твёрдых сыпучих и тестообразных сред

#### 4.6 Эколого-экономическая оценка организации средозащитного мероприятия

Созданная в рамках данной работы технология литификации фильтрата полигонов ТКО доменным шлаком может быть масштабирована и внедрена на действующий полигон ТКО. Для эколого-экономического обоснования внедрения и реализации природоохранного мероприятия был рассмотрен полигон ТКО «Экотехнопарк Липецкого района», расположенный в Липецкой области, функционирующий с 2024 года (рисунок 4.9). Площадь полигона составляет 40 га, приемная способность 200 тыс. тонн/год, максимальный срок эксплуатации 25 лет.



Рисунок 4.9 – Полигон ТКО «Экотехнопарк Липецкого района»

Ориентировочный объем образования фильтрата на полигоне ТКО может быть определен по формуле (4.6) [12]:

$$\text{ФВ} = \text{АО} - (\text{ИС} + \text{ПС}) \quad (4.6)$$

где ФВ – фильтрационные воды, АО – атмосферные осадки; ИС – испарение с поверхности; ПС – поверхностный сток с полигона.

По климатическим характеристикам района расположения полигона среднегодовое количество выпадающих осадков составляет 520 мм/год. Испарение влаги за год составляет 56-61% от общей суммы выпадающих атмосферных осадков и составляет порядка 291,2 мм/год. Объем поверхностных стоков составляет 1-5% от количества атмосферных осадков в зависимости от площади

полигона и составляет 10,4 мм/год. Таким образом, на площадь полигона ТКО за год будет накоплено 87,4 тыс. м<sup>3</sup>/год фильтрационных вод.

Для реализации технологии при массовом соотношении компонентов литификата 1 : 1 : 0,027 (фильтрат полигонов ТКО, доменный шлак, коагулянт) на объем образующегося в год фильтрата 87,4 тыс. м<sup>3</sup> необходимо 131,1 тыс. тонн доменного шлака и 3,5 тыс. тонн сульфата алюминия. После стабилизации фильтрата полигонов ТКО доменным шлаком и коагулянтом будет образовано 265,6 тыс. тонн техногрунта.

Для нужд полигона ТКО при укладке отходов методом надвига требуемое количество грунта зависит от количества образующихся слоев высотой 2 м (рисунок 4.10). Проектная приемная способность полигона в год составляет 200 тыс. т при его площади 40 га. Таким образом, при плотности ТКО в укатанном состоянии до 2 м 440-740 кг/м<sup>3</sup> полигон заполнится на площади 13,5-22,7 га в зависимости от плотности укатки, что свидетельствует о его неполной заполняемости.

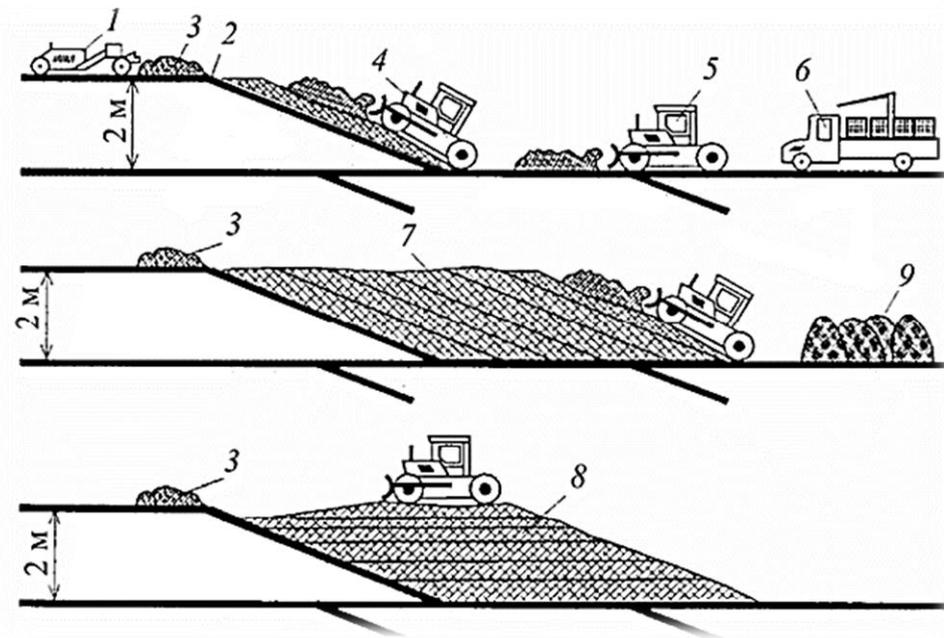


Рисунок 4.10 – Укладка отходов методом надвига: 1 – скрепер с грунтом; 2 – изолирующий слой; 3 – грунт для изоляции; 4 – бульдозер для уплотнения ТКО; 5 – бульдозер, транспортирующий ТКО; 6 – мусоровоз; 7 – наклонные слои ТКО; 8 – горизонтальные слои ТКО; 9 – выгруженные ТКО.

Для изоляции полигона ТКО слоем 0,25 м грунта требуется 33,8-56,8 тыс. м<sup>3</sup> материала, а при слое 0,15 с коэффициентом укатки в 3,5 раза 70,9-119,2 тыс. м<sup>3</sup>. Образование техногрунта на основе литификата составит 192,5 тыс. м<sup>3</sup>, что полностью закроет потребность полигона в изоляционном материале. Данная технология позволит утилизировать весь фильтрат полигона ТКО и 2,5-4,5% ежегодно образующегося на предприятии доменного шлака.

#### 4.6.1 Расчет затрат на внедрение и реализацию средозащитного мероприятия

При проектировании средозащитного мероприятия необходимо рассчитать инвестиционные затраты на его реализацию. Основными вложениями являются капитальные затраты (4.7):

$$Z_{\text{кап}} = Z_{\text{об}} + Z_{\text{тр}} + Z_{\text{м}} + Z_{\text{доп}} \quad (4.7)$$

где  $Z_{\text{кап}}$  – капитальные вложения;  $Z_{\text{об}}$  – стоимость оборудования;  $Z_{\text{тр}}$  – затраты на транспортировку оборудования (5-15% от стоимости оборудования);  $Z_{\text{м}}$  – затраты на монтаж и пусконаладочные работы (5-15% от стоимости оборудования);  $Z_{\text{доп}}$  – дополнительные затраты.

Общая сумма капитальных вложений, необходимых для реализации мероприятия указана в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Капитальные вложения на получение техногрунта

Наименование	Сумма, руб.
Дробилка AMD-600D для измельчения шлака	230 268
Химический насос АХ50-32-125 для фильтрата	26 231
Резервуар РГС-100 м <sup>3</sup> для фильтрата кислотостойкий	940 240
Силос СК86-1-3,9/7 ООО «Доза-Агро» для доменного шлака	645 000
Бункер БГП-5 ООО «Доза-Агро» для сульфата алюминия	171 000
Барaban смесительный АБС-9 «НОВАТОР» для литификата	380 000
Скоростной промыватель СИОТ 3-13 для отходящих газов	550 000
Сушильный барабан НИАГАРА-0.3 для сушки литификата	405 000
<b>Итого</b>	<b>3 347 739</b>
Доставка оборудования, х%	10
Монтаж оборудования, х%	10
<b>Всего</b>	<b>4 017 287</b>

Помимо капитальных затрат учитываются также и эксплуатационные взносы – затраты на использование и обслуживание станции для получения техногрунта в

течение всего срока его работы. Расчет эксплуатационных расходов заключается в расчете годовых затрат, связанных с реализацией мероприятия (4.8):

$$Z_{\text{экспл}} = Z_{\text{мат}} + Z_{\text{от}} + Z_{\text{стр}} + A_{\text{м}} + Z_{\text{пр}} \quad (4.8)$$

где  $Z_{\text{экспл}}$  – эксплуатационные вложения;  $Z_{\text{мат}}$  – материальные затраты;  $Z_{\text{от}}$  – затраты на оплату труда;  $Z_{\text{стр}}$  – взносы на обязательное социальное страхование;  $A_{\text{м}}$  – амортизационные отчисления;  $Z_{\text{пр}}$  – прочие затраты.

К материальным затратам относятся затраты на сырье и материалы, различные комплектующие, энергию, воду, топливо и прочее. При расчете затрат на сырье и материалы необходимо учитывать транспортно-заготовительные расходы и принимать их равными 20-40% от стоимости материалов (таблица 4.6).

Таблица 4.6 - Расчёт затрат на сырье и материалы за год

Наименование	Ед. изм.	Количество	Цена, руб./ед.	Стоимость, руб.
Фильтрат	тыс. м <sup>3</sup>	87,4	0	0
Доменный шлак	тыс. т	131,0	0	0
Сульфат алюминия	т	3 538	57,04	201 808
<b>Итого</b>				201 808
Транспортно-заготовительные затраты, х %				20
<b>Всего</b>				242 170

Затраты на электроэнергию определяются для каждого потребляющего энергию оборудования (4.9):

$$Z_{\text{эл}} = N \cdot T \cdot P \cdot C \quad (4.9)$$

где  $Z_{\text{эл}}$  – затраты на электроэнергию;  $N$  – количество оборудования;  $T$  – время работы оборудования;  $P$  – мощность оборудования, кВт;  $C$  – тариф на электроэнергию, руб./кВт·час.

Результаты расчета представлены в таблице 4.7.

Расходы на оплату труда работников рассчитываются исходя из формы оплаты. При простой повременной оплате труда затраты на оплату труда считаются по формуле (4.10):

$$Z_{\text{от}} = n \cdot a \cdot t \quad (4.10)$$

где  $Z_{\text{от}}$  – затраты на оплату труда;  $n$  – количество сотрудников, чел;  $a$  – оклад сотрудника, руб/мес;  $t$  – отработанное сотрудником время.

Таким образом, при круглосуточной работе оборудования по созданию техногрунта, необходимо 4 сотрудника. Затраты на оплату труда составят 3,34 млн рублей. Дополнительно необходимо рассчитать взносы на обязательное социальное страхование, которые составляют 30% от заработной платы сотрудника. Таким образом, расходы на обязательное социальное страхование составят 1 млн. руб.

Таблица 4.7 – Расчёт годовых затрат на электроэнергию

Оборудование	Мощность, кВт	Время работы оборудования, ч	Тариф, руб./кВт·ч	Стоимость, руб.
Химический насос АХ50-32-125 для фильтрата	7,5	24	8,49406	558 060
Барaban смесительный 9 кубов ООО «ТЗА»	215			15 997 713
Скоростной промыватель СИОТ 3-13	3			223 224
Сушильный барабан НИАГАРА-0.3	100			7 440 797
Дробилка AMD-600D	11			818 488
<b>Итого</b>				<b>25 038 280</b>

Необходимо также рассчитать амортизационные отчисления, зависящие от стоимости оборудования и срока его полезного использования. Срок полезного использования определяется по амортизационным группам согласно Классификации основных средств, утвержденной постановлением Правительства РФ от 01.01.2002 года № 1. Расчет общих амортизационных отчислений по видам оборудования приведен в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Расчет амортизационных отчислений за год

Наименование оборудования	Количество	Срок полезного использования, лет	Амортизационные отчисления, руб.
Химический насос АХ50-32-125 для фильтрата	1	2	13 116
Резервуар РГС-100 м <sup>3</sup> для фильтрата кислотостойкий	1	10	94 024
Силос СК86-1-3,9/7 ООО «Доза-Агро» для доменного шлака	1	3	215 000
Бункер БГП-5 ООО «Доза-Агро» для сульфата алюминия	1	3	57 000
Барaban смесительный АБС-9 «НОВАТОР» для литификата	1	3	38 000

## Продолжение таблицы 4.8

Наименование оборудования	Количество	Срок полезного использования, лет	Амортизационные отчисления, руб.
Скоростной промыватель СИОТ 3-13 для отходящих газов	1	3	183 333
Сушильный барабан НИАГАРА-0.3 для сушки литификата	1	15	27 000
Дробилка AMD-600D для приготовления техногрунта	1	10	23027
Итого			650 500

Дополнительно учитываются прочие расходы, в которые входят затраты на ремонт и обслуживание оборудования, и принимаются равными 10-20% от их первоначальной стоимости. Общий расчет всех годовых эксплуатационных затрат представлен в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Годовые эксплуатационные затраты

№ п/п	Статьи затрат	Сумма, руб.
1	Материальные затраты	242 170
2	Затраты на оплату труда	3 341 000
3	Отчисления на социальные нужды	1 000 000
4	Амортизационные отчисления	650 500
5	Прочие расходы	401 729
Итого		5 635 399

Таким образом, для реализации средозащитного мероприятия по утилизации доменного шлака с последующим созданием техногрунта на основе фильтрата полигонов складирования ТКО требуется 4,02 млн руб. на капитальные затраты и 5,7 млн руб. ежегодно на эксплуатационные вложения.

#### **4.6.2 Расчет сокращения плат металлургическим комбинатом за НВОС при утилизации некондиционного доменного шлака**

Для обоснования эффективности применения средозащитного мероприятия с экономической точки зрения необходимо рассчитать платы за НВОС до и после внедрения технологии. В соответствии со ст. 16 Федерального закона «Об охране окружающей среды» от 10.01.2002 № 7-ФЗ плата за НВОС взимается за размещение отходов производства.

Размер платы за размещение отходов производства j-класса опасности рассчитывается по формуле (4.11):

$$P_{лр} = M_{лj} \cdot H_{плj} \cdot K_{от} \cdot K_{л} \cdot K_{од} \cdot K_{по} \cdot K_{ст} \cdot K_{инд} \quad (4.11)$$

Расшифровка и значения всех параметров внесены в таблицу 4.10.

Таблица 4.10 – Расшифровка и значения показателей при расчете платы за размещение шлаков доменного производства

Параметр	Расшифровка	Ед.изм.	Значение
$M_{лj}$	Платежная база за размещение отходов, равная массе размещенного отхода в количестве равном или менее установленных лимитов на размещение	тыс. тонн	131,04
$H_{плj}$	Ставка платы за размещение отходов	руб./тонн	663,2
$K_{от}$	Дополнительный коэффициент к ставкам платы в отношении объектов, находящихся под особой охраной	ед.	1
$K_{л}$	Коэффициент к ставке платы за размещение отходов в пределах или свыше лимитов на их размещение	ед.	1
$K_{од}$	Стимулирующий коэффициент к ставке платы за размещение отходов в соответствии со вторым и третьим абзацами пункта 6 статьи 16.3 ФЗ N 7-ФЗ от 10.01.2002	ед.	1
$K_{по}$	Стимулирующий коэффициент к ставке платы за размещение отходов, применяемый в соответствии с 4 абзацем пункта 6 статьи 16.3 ФЗ N 7-ФЗ от 10.01.2002	ед.	0,3
$K_{ст}$	Стимулирующие коэффициенты к ставке платы за размещение отходов, применяемые в соответствии с 5-8 абзацами пункта 6 статьи 16.3 ФЗ N 7-ФЗ от 10.01.2002	ед.	1
$K_{инд}$	Дополнительный коэффициент индексации, применяемый к ставкам платы в соответствии с пунктом 4 статьи 16.3 ФЗ N 7-ФЗ от 10.01.2002	ед.	1,32
$P_{лр}$	Плата за размещение доменного шлака	млн руб./год	34,415

Таким образом, при утилизации некондиционного шлака доменного производства в качестве вяжущего материала для создания техногрунта на основе фильтрата полигонов ТКО, металлургический комбинат может сократить плату за НВОС на 34,4 млн рублей в год.

#### 4.6.3 Расчет предотвращенного экологического ущерба в результате внедрения средозащитного мероприятия

Оценка величины предотвращенного ущерба в результате внедрения средозащитного мероприятия от размещения шлаков на отвалах производится по формуле (4.12) [16]:

$$Y_{\text{прс}} = H_c \cdot S_i \cdot K_э \cdot K_{\text{п}} \quad (4.12)$$

где  $Y_{\text{прс}}$  – величина предотвращенного ущерба от захламления территорий отходами (млн руб./год);  $H_c$  – норматив стоимости земель, тыс. руб./га;  $S_i$  – площадь земли, которую удалось сберечь от захламления отходами, га;  $K_э$  – коэффициент экологической значимости территории;  $K_{\text{п}}$  – коэффициент для особо охраняемых территорий.

Норматив стоимости земель для IV зоны изымаемых угодий, расположенных в Липецкой области, представляющие собой черноземы маломощные, составляет 221 млн руб./га. Площадь земли, сбереженная от захламления отходами, составила 40 м<sup>2</sup> или 0,004 га. Коэффициент экологической значимости территории равен 1,6, так как Липецкая область является Центральным экономическим районом РФ. Коэффициент для особо охраняемых территорий равен 1,0 для территорий, не являющихся особо охраняемыми.

Таким образом, величина предотвращенного ущерба от захламления территорий отходами по результатам внедрения средозащитного мероприятия составит 1,4 млн руб. в год.

#### **4.6.4 Расчет сокращения затрат полигоном ТКО при реализации средозащитного мероприятия**

Экономический эффект от реализации средозащитного мероприятия на полигоне ТКО заключается в сокращении издержек предприятия на покупку сырья и реализации продукта, изготовленного по результатам внедренной технологии.

Для изоляции рассматриваемого в исследовании полигона необходимо 43,5 тыс. м<sup>3</sup> грунта. Цена пескогрунта в Липецкой области составляет 440 руб. за м<sup>3</sup>. Следовательно, для изоляции полигона необходимо закупить грунта на 19,1 млн руб. Данная технология окупит капитальные и эксплуатационные вложения уже на первом году внедрения технологии, а в последующие 25 лет эксплуатации полигона позволит сократить затраты на грунт.

Помимо прочего при сборе фильтрата полигонов ТКО в пруд-накопитель возможен его разлив и как следствие причинение вреда почвам как объекту охраны

окружающей среды. Расчет в стоимостной форме размера вреда в результате поступления в почву загрязняющих веществ, приводящих к несоблюдению нормативов качества окружающей среды осуществляется по формуле (4.13) [86]:

$$УЩ_{загр} = СЗ \cdot S \cdot K_r \cdot K_{исп} \cdot T_x \quad (4.13)$$

где  $УЩ_{загр}$  – размер вреда (руб.);  $СЗ$  – степень загрязнения;  $S$  - площадь загрязненного участка,  $м^2$ ;  $K_r$  – показатель, учитывающий глубину загрязнения;  $K_{исп}$  – показатель, учитывающий категорию земель и вид разрешенного использования земельного участка;  $T_x$  - такса для исчисления размера вреда, руб./кв. м.

Степень загрязнения зависит от соотношения содержания загрязняющих веществ в почве ( $X_i$ ) к нормативу ( $X_n$ ) и суммируется по каждому компоненту [21, 92]. Данные по расчету соотношения  $X_i/X_n$  представлены в таблице 4.11.

В случае если отношение  $X_i/X_n$  для конкретного загрязняющего вещества менее или равно 1, то данное отношение не включается в формулу расчета. Остальные значения суммируются. При значении сумм соотношений более 50 степень загрязнения принимается равным 6,0.

Площадь предполагаемого загрязненного участка равна площади прудонакопителя и составляет  $250 м^2$ . При проникновении фильтрата в почву на глубину 1 м показатель, учитывающий глубину загрязнения, будет равен 1,5. Показатель, учитывающий категорию земель и вид разрешенного использования земельного участка, для категорий земель, не учтенных в Приказе Минприроды России № 238, равен 1,0. Такса для исчисления размера вреда, причиненного почвам, устанавливается исходя расположения региона. Липецкая область является лесостепной зоной, где такса составляет 500 руб. за  $м^2$ . Таким образом, размер вреда в стоимостной форме в результате поступления в почву загрязняющих веществ с фильтратом полигонов ТКО составит 1,1 млн. руб.

Таблица 4.11 – Степень загрязнения почвы фильтратом

Компонент	Содержание в почве при разливе, мг/кг	ПДК <sup>9</sup> , мг/кг	Соотношение $X_i / X_n$
Cl <sub>2</sub>	4050,00	30	135
SO <sub>4</sub>	168,00	0	168
NO <sub>3</sub>	34,60	130	0,27
NH <sub>4</sub>	1262,67	100	12,6
Ca	243,33	1600	0,15
Mg	112,00	120	0,93
Fe	6,53	38000	0,00017
Cu	0,20	3	0,067
Cd	0,18	0,5	0,36
Hg	0,003	2,1	0,0014
Co	0,03	5	0,006
Cr	1,54	0,05	30,8
Pb	0,07	6	0,012
As	0,01	2	0,005
Zn	4,33	23	0,19
Ni	0,27	4	0,068
Mn	0,13	700	0,0002

На предприятиях приема и складирования ТКО при очистке фильтрата наиболее распространенным методом является обратный осмос. При внедрении данного метода необходимы высокие капитальные затраты (порядка 100 млн руб.) при относительно низких годовых эксплуатационных затратах на очистку (700-1000 руб./м<sup>3</sup>). При этом после очистки образуется вторичный отход – токсичный концентрат III класса опасности, который необходимо захоранивать, что требует дополнительных эксплуатационных расходов (3500-5000 руб/м<sup>3</sup>). Таким образом, внедрение технологии литификации позволяет совместно утилизировать доменный шлак и фильтрат полигонов ТКО с созданием экономики замкнутого цикла и применения полученного техногрунта в качестве изоляционного материала для нужд полигона с экономией на закупаемом грунте.

<sup>9</sup> - при отсутствии установленного норматива в качестве значения  $X_n$  применяется значение концентрации этого вещества на сопредельной территории аналогичного целевого назначения

#### 4.7 Выводы к четвертой главе

1. При эксплуатации полигона ТКО после достижения уплотненного слоя коммунальных отходов высотой 2 м необходима пересыпка полигона изолирующим слоем инертного материала высотой 0,15-0,25 м с целью обеспечения процессов гниения отходов и защиты окружающей среды от негативного воздействия выделяющихся вредных газообразных веществ в атмосферу.

2. Для изоляции отходов ТКО используются природные грунты, добытые при разработке земельных площадей под устройство полигонов складирования ТКО, что является экономически затратным процессом, оказывающим негативное воздействие на почвы и водоемы, а в зимний период становится невозможным из-за промерзания грунтов.

3. В качестве изолирующего материала допускается использование промышленных отходов с размером частиц не более 25 мм, имеющих класс опасности не выше IV, содержащих токсичные вещества в водной вытяжке ниже или на уровне фильтрационных вод полигона ТКО и имеющих интегральный показатель БПК<sub>20</sub> и ХПК водной вытяжки не более 300 мгО<sub>2</sub>/л.

4. Полученный материал на основе стабилизированного доменным шлаком фильтрата полигонов ТКО с коэффициентом фильтрации 0,65-0,75 м/сут и степенью вымываемости 3% возможно использовать в качестве пересыпного изоляционного материала при складировании отходов ТКО.

5. Разработанная технология позволит утилизировать весь фильтрат полигона ТКО и 2,5-4,5% ежегодно образующегося на предприятии доменного шлака с получением 365,7 тыс. тонн полезного техногрунта.

6. Для реализации средозащитного мероприятия по утилизации доменного шлака с последующим созданием техногрунта на основе фильтрата полигонов складирования ТКО требуется 4,02 млн руб. на капитальные затраты и 5,7 млн руб. ежегодно на эксплуатационные вложения, при сокращении затрат на закупку грунта 19,1 млн руб., затрат за вред, причиненный в результате загрязнения почв при разливе фильтрата 1,1 млн. руб., а также за очистку фильтрата методом

обратного осмоса с капитальными затратами в 100 млн руб. и эксплуатационными годовыми взносами на мембраны для очистки и захоронение концентрата свыше 150 млн. руб. При утилизации некондиционного доменного шлака металлургический комбинат сокращает плату за НВОС на 34,42 млн рублей в год.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации предлагается комплексное решение актуальной научной задачи – утилизации отвальных доменных шлаков, накапливаемых в техногенных массивах.

По результатам выполнения диссертационной работы сделаны следующие выводы и рекомендации:

1. Установлено, что на предприятиях чёрной металлургии в России ежегодно образуется более 8 млн тонн доменных шлаков с вторичным использованием менее 50%, что приводит к возникновению неблагоприятных экологических ситуаций в местах их размещения и создает необходимость увеличения объемов его утилизации.

2. На основе результатов комплексного мониторинга полигона складирования доменных шлаков на территории техногенного массива, сформированного разнородными отходами, выявлено протекание процессов силикатного и известкового распадов, приводящих к разуплотнению шлаковых масс, что обеспечивает приток кислорода к ранее заскладированным отходам с последующим возникновением эндогенных возгораний, сопровождающихся выделением газообразных продуктов неполного горения CO, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, NO, SO<sub>2</sub>.

3. Проведёнными исследованиями установлена необходимость устранения неблагоприятной экологической ситуации, сложившейся на территории техногенного массива, путём ликвидации шлакоотвала с последующей утилизацией заскладированных отходов.

4. Установлена целесообразность применения доменного шлака в качестве активной минеральной добавки для стабилизации фильтрата полигонов ТКО, а также доза вносимого шлака для достижения минимальных сроков отвердевания материала в массовом соотношении 1 : 1 : 0,27 (фильтрат, доменный шлак, коагулянт).

5. Доказана рентабельность применения полученного техногрунта IV класса опасности при послойной изоляции отходов, складированных на полигонах ТКО.

Дальнейшее развитие темы диссертации предполагает проведение исследований, направленных на расширение областей использования полученного техногенного грунта.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Авторское свидетельство СССР № SU 1428747 А1, МПК C05D 5/00. Удобрение для известкования кислых почв на основе шлаков металлургического производства и способ его получения: № 4148378/31-15: заявл. 04.09.1986: опубл. 07.10.1988 / Шатлов В.А., Школьник Я.Ш., Барышников В.Г., Дерябин А.А., Светов В.А., Величко В.А., Кулакова В.П., Иводитов А.Н., Нетронин В.И., Икконен А.К., Менякин Е.С.; заявитель Уральский научно-исследовательский институт черных металлов. – 4 с.
2. Анфимова, Ю.В. Фильтрат: технологии очистки / Ю.В. Анфимова, И.С. Глушанкова // Твердые бытовые отходы. – 2008. – № 2. – С. 26-31.
3. Артамонова, А.В. Шлакощелочные вяжущие на основе доменных гранулированных шлаков центробежно-ударного измельчения / А.В. Артамонова, К.М. Воронин // Цемент и его применение. – 2011. – № 4. – С. 108-113.
4. Афанасьев, А.А. Промышленность России: текущее состояние и условия формирования // Вопросы инновационной экономики. – 2023. – Т. 13, № 1. – С. 105-126. DOI: 10.18334/vines.13.1.116946.
5. Беланов, И.П. Фитотоксичность почвосубстратов на основе шлаков металлургического производства, используемых в рекультивации / И.П. Беланов, О.А. Савенков, Н.Б. Наумова // Почвы и окружающая среда. – 2018. – Т. 1, № 2. – С. 67-79. DOI: 10.31251/pos.v1i2.14.
6. Беланов, И.П. Шлаки металлургического производства – перспективный материал для рекультивации техногенных отходов / И.П. Беланов, Н.Б. Наумова, И.С. Семина, О.А. Савенков // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2019. – Т. 61, № 12. – С. 987-992. DOI: 10.17073/0368-0797-2018-12-987-992.
7. Берг, А.А. Практикум по общей гидрогеологии / А.А. Берг, В.П. Боровицкий, Ш.Ф. Бутц, В.С. Самарина; под ред. В.С. Самариной. – Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1965. – 232 с.

8. Бойко, Н.И. Применение мембранных технологий в очистке воды / Н.И. Бойко, В.А. Одарюк, А.В. Сафонов // Технологии гражданской безопасности. – 2014. – Т. 11, № 2 (40). – С. 64–69.
9. Бочарникова, Е.А. Кремниевые удобрения и мелиоранты: история изучения, теория и практика применения / Е.А. Бочарникова, В.В. Матыченков, И.В. Матыченков // Агрохимия. – 2011. – № 7. – С. 84-96.
10. Бутко, М.П. Обеззараживание сточных вод / М.П. Бутко, В.С. Фролов // Дезинфекция. Антисептика. – 2013. – Т. 4, № 2. – С. 32-45.
11. Вайсман, Я.И. Управление отходами. Полигонные технологии захоронения твердых бытовых отходов. Рекультивация и постэксплуатационное обслуживание полигона: монография / Я.И. Вайсман, В.Н. Коротаев, В.Ю. Петров; под ред. Я.И. Вайсмана. – Пермь : Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2012. – 243 с.
12. Вайсман, Я.И. Управление отходами. Сточные воды и биогаз полигонов захоронения твердых бытовых отходов: монография / Я.И. Вайсман, В.Н. Коротаев, И.С. Глушанкова, С.В. Максимова, Т.А. Зайцева, Л.В. Рудакова, В.Ю. Петров, Т.В. Воронкова, Н.Н. Слюсарь, Н.М. Самутин, С.Ю. Чудинов, Я.А. Жилинская, Г.В. Ильиных, Е.С. Ширинкина; под ред. Я.И. Вайсмана. – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2012. – 259 с.
13. Вайсман, Я.И. Физико-химические методы защиты биосферы. Очистка фильтрационных вод полигонов захоронения твердых бытовых отходов: учебное пособие / Я.И. Вайсман. – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2005. – 197 с.
14. Викулина, В.Б. Контроль аэробной биологической очистки сточных вод в аэротенках / В.Б. Викулина, А.О. Фролова // Вестник МГСУ. – 2011. – № 8. – С. 354-357.
15. Волынкина, Е.П. Анализ состояния и проблем переработки техногенных отходов в России // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2017. – № 2 (20). – С. 43-49.

16. Временная методика определения предотвращенного экологического ущерба / Гос. ком. РФ по охране окружающей среды; утв. В.И. Даниловым-Данильяном. – Введ. 09.03.1999. – М., 1999.

17. Газалеева, Г.И. Рудоподготовка. Дробление, грохочение, обогащение: монография / Г.И. Газалеева, Е.Ф. Цыпин, С.А. Червяков. – Екатеринбург: Типография «Уральский центр академического обслуживания», 2014. – 914 с.

18. Галицкая, И.В. Продолжительность выщелачивания металлов из свалочного тела при захоронении твердых коммунальных отходов / И.В. Галицкая, В.С. Путилина, Т.И. Юганова // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2020. – № 6. – С. 3-13.

19. Гартвич, Р.Е. Мониторинг обрабатывающей промышленности: оценка устойчивого развития // Вестник Омского университета. Серия «Экономика». – 2024. – Т. 22, № 2. – С. 5-13. DOI: 10.24147/1812-3988.2024.22(2).5-13.

20. Глушакова, О.В. Влияние предприятий черной металлургии на качество атмосферного воздуха как экологической составляющей устойчивого развития территорий. Сообщение 2 / О.В. Глушакова, О.П. Черникова // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2021. – Т. 64, № 8. – С. 561-571. DOI: 10.17073/0368-0797-2021-8-561-571.

21. ГН 2.1.7.2511-09. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве / Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. – М., 2009. – 10 с.

22. ГОСТ 12536-2014 Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава. – Введ. 01.07.2019. – М.: Стандартинформ, 2015.

23. ГОСТ 18866-93 Щебень из доменного шлака для производства минеральной ваты. Технические условия. – Введ. 01.01.1995. – М.: Стандартинформ. – 1994.

24. ГОСТ 23732-2011. Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия. – Введ. 01.01.2013. – М.: Стандартинформ, 2012. – 12 с.

25. ГОСТ 25584-2016 Грунты. Методы лабораторного определения коэффициента фильтрации / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт). – Введ. 01.07.2017. – М.: Стандартинформ, 2016.

26. ГОСТ 25818-2017 Золы-уноса тепловых электростанций для бетонов. Технические условия. – Введ. 01.07.2019. – М.: Стандартинформ. – 2019.

27. ГОСТ 26633-2015 Бетоны тяжёлые и мелкозернистые. Технические условия. – Введ. 01.07.2016. – М.: Стандартинформ. – 2016.

28. ГОСТ 31108-2020 Цементы общестроительные. Технические условия. – Введ. 01.09.2021 г. – М.: Стандартинформ. – 2020 г.

29. ГОСТ 32721-2014 Дороги автомобильные общего пользования. Покрытия асфальтобетонные. Метод определения водостойкости при длительном водонасыщении / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. – Введ. 01.01.2016. – М.: Стандартинформ, 2015.

30. ГОСТ 32722-2014 Дороги автомобильные общего пользования. Покрытия асфальтобетонные. Метод определения водостойкости / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. – Введ. 01.01.2016. – М.: Стандартинформ, 2015.

31. ГОСТ 33135-2014 Дороги автомобильные общего пользования. Покрытия асфальтобетонные. Методы определения сопротивления сдвигу / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. – Введ. 01.01.2016. – М.: Стандартинформ, 2015.

32. ГОСТ 3344-83 Щебень и песок шлаковые для дорожного строительства. Технические условия. – Введ. 01.01.1985. – М.: Издательство стандартов. – 1984.

33. ГОСТ 3476-2019. Шлаки доменные и электротермофосфорные гранулированные для производства цементов. – Введ. 01.07.2020. – М.: Стандартинформ. – 2019.

34. ГОСТ 5578-2019 Щебень и песок из шлаков чёрной и цветной металлургии для бетонов. Технические условия. – Введ. 01.07.2020. – М.: Стандартинформ. – 2019.

35. ГОСТ 8269.0-97. Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы физико-механических испытаний. – Введ. 01.01.1999. – М.: Стандартинформ. – 1998.

36. Джакупова, И.Б. Биологический метод очистки сточных вод / И.Б. Джакупова, Г.С. Султангазиева, А.Ж. Божбанов // XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. – 2014. – № 1. – С. 113-117.

37. Дорофеев, Г.А. Производство стали на основе железа прямого восстановления: монография / Г.А. Дорофеев, Г.А. Зинягин, А.Н. Макаров. – Старый Оскол: ООО «Тонкие наукоемкие технологии», 2021. – 324 с.

38. Дремичева, Е.С. Проблемы загрязнения водоемов нефтесодержащими сточными водами промышленных предприятий и варианты их решения // Химическая безопасность. – 2021. – Т. 5, № 2. – С. 66-77. DOI: <https://doi.org/10.25514/CHS.2021.2.20003>.

39. Дудников, А.Г. Геополимерный бетон и его применение / А.Г. Дудников, М.С. Дудникова, А. Реджани // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2018. – № 1-2. – С. 38-45.

40. Дюльдина, Э.В. Физикохимия доменных шлаков / Э.В. Дюльдина, Ю.В. Кочержинская // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2003. – № 4. – С. 96-104.

41. Захаров, А.В. Экологическое состояние окружающей среды отвалов черной металлургии (по результатам мониторинга шлакового отвала НТМК) / А.В. Захаров, О.М. Гуман, А.Б. Макаров, И.А. Антонова, Т.И. Ли // Известия Уральского государственного горного университета. – 2014. – № 3 (35). – С. 51-56.

42. Золотова, Е.С. Исследования почвенно-растительного покрова в зоне влияния шлаковых отвалов черной металлургии // Известия УГГУ. – 2024. – № 1 (73). – С. 97-105. DOI 10.21440/2307-2091-2024-1-97-105.

43. Золотухин, Ю.А. Требования к качеству кокса для доменных печей, работающих с различным удельным расходом пылеугольного топлива / Ю.А. Золотухин, Н.С. Андрейчиков, Я. Б. Куколев // Кокс и химия. – 2009. – № 3. – С. 25-31.

44. Иващенко, Ю.Г. Вяжущие вещества в строительстве: учебное пособие / Ю.Г. Иващенко, Н.Н. Фомина. – Саратов: СГТУ, 2015. – 156 с.
45. Игнатова, А.М. Систематизация и классификация техногенных образований уральского горнометаллургического комплекса с позиций их петругического рециклинга / А.М. Игнатова, О.Ю. Шешуков, В.Ф. Балакирев // Научно-технический вестник Поволжья. – 2013. – № 3. – С. 153-165.
46. Инструкция по проектированию, эксплуатации и рекультивации полигонов твердых бытовых отходов. – 05.11.1996. – М.: Акад. коммун. хоз-ва, Ин-т экологии человека и гигиены окружающей среды им. Сысина РАМН, 1996.
47. Казакова, Н.А. Мониторинг основных параметров экологической безопасности промышленного производства / Н.А. Казакова, В.Г. Когденко // Экология и промышленность России. – 2021. – Т. 25, № 3. – С. 60-65. DOI: 10.18412/1816-0395-2021-3-60-65.
48. Калмыкова, Ю.С. Переработка отвальных доменных шлаков с получением шлакощелочных вяжущих // Экология и промышленность России. – 2014. – № 3. – С. 21-25.
49. Капустин, Ф.Л. Влияние доменного шлака на качество цемента по ГОСТ 31108-2003 / Ф.Л. Капустин, Д.В. Рагозин, А.А. Кузнецов, И.С. Семериков, А.Ф. Капустин // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2010. – № 15 (191). – С. 22-24.
50. Катраева, И.В. Современные анаэробные аппараты для очистки концентрированных сточных вод // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2011. – № 2 (16). – С. 179-184.
51. Комплексная очистка фильтрационных вод / В.И. Кашковский, В.Н. Горбенко, Ю.Б. Синяков, Д.Г. Вальчук // Твердые бытовые отходы. – 2010. – № 4. – С. 34-39.
52. Корченко, В.П. Газонасыщенность металла в условиях различных вариантов технологий кислородно-конвертерной плавки / В.П. Корченко, В.Ф. Поляков, Л.Г. Тубольцев // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. – 2012. – № 26. – С. 169-180.

53. Кравченко, В.П. Активация доменных шлаков // Вестник Приазовского государственного технического университета. Серия: Технические науки. – 2010. – № 21. – С. 17-20.

54. Крутилин, А.А. Исследование влияния ввода шлака при помоле клинкера на прочностные характеристики получаемого цемента в условиях АО «Себряковцемент» / А.А. Крутилин, Т.В. Крапчетова, О.К. Пахомова, Н.А. Инькова // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2021. – № 2. – С. 46-52.

55. Ларин, В.И. Химический состав отвальных доменных шлаков / В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова, Ю.С. Калмыкова // Украинский химический журнал. – 2015. – Т. 81, № 6. – С. 101-105.

56. Левкович, Т.И. Об утилизации шлаков и освобождении занятых городских территорий промышленных зон с использованием шлака в дорожном строительстве / Т.И. Левкович, Т.В. Мащенко, З.А. Мевлидинов, Р.С. Синявский // Биосферная совместимость: человек, регион, технологии. – 2017. – № 4. – С. 113–122.

57. Левцова, Е.С. Возможность использования золы ЦБК в процессе утилизации фильтрата полигона ТКО // Биотехнологии и безопасность в техносфере: [сборник статей]. – 2021. – С. 171-173.

58. Леонтьев, Л.И. Переработка и утилизация техногенных отходов металлургического производства / Л.И. Леонтьев, В.И. Пономарев, О.Ю. Шешуков // Экология и промышленность России. – 2016. – Т. 20, № 3. – С. 24-27. DOI: 10.18412/1816-0395-2016-3-24-27.

59. Литвинова, Т.Е. Комплексный подход к утилизации техногенных отходов минерально-сырьевого комплекса / Т.Е. Литвинова, Д.В. Сучков // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2022. – № 6-1. – С. 331-348. DOI: 10.25018/0236\_1493\_2022\_61\_0\_3.

60. Лыков, И.Н. Экологотоксикологические характеристики фильтрата полигонов твердых коммунальных отходов разных возрастов / И.Н. Лыков,

О.П. Павлова, Г.А. Тихонова // Проблемы региональной экологии. – 2020. – № 5. – С. 21-24. DOI: 10.24412/1728-323X-2020-5-21-24.

61. М-02-1805-09 Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрит, нитрат, хлорид, фторид, бромид, сульфат, фосфат ионов в пробах природной, питьевой и сточной воды методом ионной хроматографии. – Введ. 01.01.2009. – СПб.: Аналит. – 2013.

62. М-02-2406-13 Методика количественного химического анализа. Определение элементов в питьевой, минеральной, природной, сточной воде и в атмосферных осадках атомно-абсорбционным методом. – Введ. 01.01.2013. – СПб.: Аналит. – 2013.

63. Матвеева, В.А. Литификация как способ утилизации фильтрата полигонов твердых коммунальных отходов / В.А. Матвеева, Ю.А. Куликова // В книге: Приоритетные и перспективные направления российской науки в условиях геополитической нестабильности. Материалы XXII Всероссийской научно-практической конференции. – Рязань: ООО «Издательство «Концепция», 2023. – С. 151–153.

64. Матвеева, В.А. Проблемы образования и утилизации фильтрата полигонов твердых коммунальных отходов / В.А. Матвеева, Ю.А. Куликова // В книге: Актуальные проблемы геологии, геофизики и геоэкологии. Материалы XXXIV Молодежной научной школы-конференции, посвященной памяти член-корреспондента АН СССР К.О. Кратца и академика РАН Ф.П. Митрофанова. – Санкт-Петербург: ИГГД РАН. – 2023. – С. 132–136.

65. Мочалова, Л.А. Система обращения с твердыми коммунальными отходами: зарубежный и отечественный опыт / Л.А. Мочалова, Д.А. Гриненко, В.В. Юрак // Известия Уральского государственного горного университета. – 2017. – № 3 (47). – С. 97-101. DOI: 10.21440/2307-2091-2017-3-97-101.

66. Низина, Т.А. Оценка физико-химической эффективности минеральных добавок различного состава в цементных системах / Т.А. Низина, А.С. Балыков, Д.И. Коровкин, В.В. Володин, С.В. Володин // Эксперт: теория и практика. – 2021. – № 5 (14). – С. 41-47. DOI: 10.51608/26867818\_2021\_5\_41.

67. Новицкий, М.Л. Современные тенденции, состояние и особенности рекультивации полигонов твёрдых бытовых отходов (обзор) / М.Л. Новицкий, М.В. Азиатцева // Биология растений и садоводство: теория, инновации. – 2022. – № 3 (164). – С. 29-42.

68. Нурлыгаянов, Р.Б. Известкование кислых почв: прошлое и настоящее / Р.Б. Нурлыгаянов, Ф.Ф. Гиниятова, А.Ф. Зайнагабдинов, И.И. Хаernasов // Вестник Башкирского государственного аграрного университета. – 2021. – № 1. – С. 34–41.

69. Онорин, О.П. Особенности переходных процессов доменной плавки / О.П. Онорин, Н.А. Спирин, А.С. Истомин, В.В. Лавров, А.В. Павлов //Металлург. – 2017. – № 2. – С. 47-51.

70. Павлов, А.В. Анализ шлакового режима доменной плавки с использованием модельных систем поддержки принятия решений / А.В. Павлов, Н.А. Спирин, В.А. Бегинюк, В.В. Лавров, И.А. Гурин // Известия высших учебных заведений. Черная Metallургия. – 2022. – Т. 65, № 6. – С. 413-420. DOI: 10.17073/0368-0797-2022-6-413-420.

71. Патент № 2170708 Российская Федерация, МПК 02F 1/66(2006.01), C02F 1/62(2006.01), C02F 101/20(2006.01), C02F 103/16(2006.01), C02F 103/36(2006.01). Способ получения реагента для нейтрализации и очистки сточных вод: № 2000102396/12: заявл. 31.01.2000: опубл. 20.07.2001 / Косов В.И., Баженова Э.В.; заявитель Тверской государственный технический университет. – 8 с.: 1 ил.

72. Патент № 2263651 Российская Федерация, МПК C05F 3/00. Способ получения органоминерального удобрения для известкования кислых почв: № 2004114649/12: заявл. 13.05.2004: опубл. 10.11.2005 / Банников Н.М.; заявитель Белгородский научно-исследовательский институт сельского хозяйства. – 5 с.

73. Патент № 2787591 Российская Федерация, МПК C05D 3/04, C05D 9/02, C05G 3/80. Агрохимикат для почвенной мелиорации, способ его производства и способ применения: № 2021133613: заявл. 18.11.2021: опубл. 11.01.2023 / Волохов С.В., Маевский А.В., Гусев А.А., Захарова О.В.; патентообладатель Публичное акционерное общество «Северсталь» (ПАО «Северсталь»).

74. Патент № 2807336 Российская Федерация, МПК C05F 7/00, C09K 17/40. Способ получения инертного грунта: № 2023116318: заявл. 21.06.2023: опубл. 14.11.2023 / Матвеева В.А., Валиулин И.М., Чукаева М.А., Смирнов Ю.Д.; патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет". – 7 с.

75. Патент РФ № 2600681 Российская Федерация, МПК B09B 1/00. Материал для промежуточной изоляции уплотненных слоев твердых коммунальных отходов на полигоне: № 2015122995/13: заявл. 15.06.2015: опубл. 27.10.2016 / Я.И. Вайсман, М.Ф. Гайдай, К.Г. Пугин, Л.В. Рудакова, И.С. Глушанкова; патентообладатель: Пермский национальный исследовательский политехнический университет. – 5 с.

76. Пашкевич, М. А. Исследование негативных последствий складирования золошлаковых отходов / М. А. Пашкевич, **Ю. А. Куликова** // Вестник евразийской науки. – 2022. – Т. 14. – № 3. – С. 1-10.

77. Пашкевич, М.А. Исследование техногенной трансформации шлакового отвала доменного производства / М.А. Пашкевич, **Ю.А. Куликова** // В книге: Наука, образование, производство в решении экологических проблем (Экология-2022). Материалы XVIII Международной научно-технической конференции. В 2-х томах. Том 2. – Уфа: Уфимский государственный авиационный технический университет, 2022. – С. 207-212.

78. Пашкевич, М.А. Исследование трансформации техногенного массива цеха по переработке металлургических шлаков / М.А. Пашкевич, **Ю.А. Куликова** // В книге: Геоэкология: теория и практика. Сборник научных трудов по материалам Всероссийской студенческой конференции с международным участием. – Москва: Российский университет дружбы народов, 2022. – С. 532-541.

79. Пашкевич, М.А. Современные тенденции управления отходами доменного производства / М.А. Пашкевич, **Ю.А. Куликова** // Вестник евразийской науки. – 2022. – Т. 14, № 6. – С. 1-13.

80. ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-04 Токсикологические методы контроля. Методика измерений оптической плотности культуры водоросли хлорелла

(*Chlorella vulgaris Beijer*) для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления. – Введ. 10.10.2014 г. – М.: ФБУ "ФЦАО", 2014.

81. Погромский, А.С. Теоретические предпосылки изменения состава шлаков в процессе хранения // Вестник Московского автомобильно-дорожного государственного технического университета (МАДИ). – 2019. – № 1. – С. 107-112.

82. Погромский, А.С., Влияние длительного хранения электросталеплавильных шлаков в отвалах на их свойства / А.С. Погромский, Т.В. Аниканова // Строительные материалы и изделия. – 2018. – Т. 1, № 1. – С. 32-39.

83. Подольский, В.П. Анализ химико-минералогического состава отвальных сталеплавильных конвертерных шлаков / В.П. Подольский, О.Б. Кукина, О.В. Слепцова // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. – 2014. – № 1. – С. 126-130.

84. Полякова, Т.Н. Образование отходов производства в России: экономические аспекты / Т.Н. Полякова, М.Р. Строганова // Управление техносферой. – 2024. – Т. 7, № 3. – С. 464-481. DOI: 0.34828/UdSU.2024.40.65.008.

85. Приказ Минприроды России от 04.12.2014 № 536 «Об утверждении критериев отнесения отходов к I - V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду» : зарегистрирован в Минюсте России 29.12.2014 № 35496 // Российская газета. – 2015. – № 3. – С. 12-18.

86. Приказ Минприроды России от 08.07.2010 № 238 (ред. от 18.11.2021) «Об утверждении Методики исчисления размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды» // Официальный интернет-портал правовой информации. – URL: <http://publication.pravo.gov.ru> (дата обращения: 01.01.2025).

87. Притужалова, О.А. Анализ изученности свалочного фильтрата на Российских полигонах твердых коммунальных отходов / О.А. Притужалова,

И.А. Жованик // Вестник Удмуртского университета. Серия «Биология. Науки о Земле». – 2023. – Т. 33, № 4. – С. 413–426.

88. Пугин, К.Г. Методические подходы к разработке и идентификации наилучших доступных технологий на примере использования шлаков черной металлургии / К.Г. Пугин, Я.И. Вайсман // Вестник МГСУ. – 2013. – № 10. – С. 183-195.

89. Пугин, К.Г. Снижение экологической нагрузки при обращении со шлаками черной металлургии: монография / К.Г. Пугин, Я.И. Вайсман, Б.С. Юшков, Н.Г. Максимович. – Пермь: Пермский государственный технический университет, 2008. – 316 с.

90. Радыгин, Р.В. Показатели качества быстротвердеющего портландцемента и особо быстротвердеющего портландцемента, анализ влияния минералогического состава клинкера и тонкости помола на сульфатостойкость цемента // Colloquium-journal. – 2019. – № 18-3. – С. 21-22.

91. Ревенко, А.В. О равновесии серы в горне доменной печи // Сталь. – 2017. – № 4. – С. 7-11.

92. СанПиН 1.2.3685-21 Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания / Роспотребнадзор. – Введ. 01.03.2021. – М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2021. – 987 с.

93. Сатин, И.В. Очистка фильтрата коагулированием и сорбцией на активированных углях / И.В. Сатин, И.В. Борейко // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. – 2010. – № 3. – С. 266–269.

94. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023685131 Российская Федерация. Программа для расчета прочности бетонной смеси с использованием доменного шлака в составе. Заявка № 2023684266: заявл. 15.11.2023; опубл. 23.11.2023 / М.А. Пашкевич, И.П. Сверчков, **Ю.А. Куликова**; заявитель/правообладатель федеральное государственное бюджетное

образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II». – 1 с.

95. Свод правил СП 320.1325800.2017. Полигоны для твердых коммунальных отходов. Проектирование, эксплуатация и рекультивация / Минстрой России. – 17.06.2018. – М.: Стандартинформ, 2018.

96. Семенова, Ю.Е. Влияние металлургических предприятий на окружающую среду / Ю.Е. Семенова, К.Р. Мамина, В.Д. Воронько // Наука и бизнес: пути развития. – 2020. – № 10. – С. 88-90.

97. Семячков, А.И. Оценка и прогноз геохимического загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами под воздействием шлаковых отвалов // Известия Уральского государственного горного университета. – 1998. – № 8. – С. 199-204.

98. Сенник, А.И. Образование выбросов сероводорода при внепечной грануляции доменных шлаков / А.И. Сенник, С.В. Милуков, О.Б. Ирошкина // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. – 2008. – № 3. – С. 75-79.

99. Соловьева, В.Я. Инновационные способы подготовки основания транспортных магистралей с использованием техногенных образований металлургического производства / В.Я. Соловьева, А.С. Сахарова, Е.Г. Еремеев // Инновационные транспортные системы и технологии. – 2022. – Т. 8, № 2. – С. 28-42. DOI: 10.17816/transsyst20228228-42.

100. Солодовник, М.В. Существующие технологии очистки фильтрационных вод полигонов твердых бытовых отходов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2007. – № 3. – С. 98-101.

101. Сухарев, О.С. Развитие промышленности России: некоторые закономерности и перспективы // Journal of new economy. – 2024. – Т. 25, №. 1. – С. 6-25. DOI: 10.29141/2658-5081-2024-25-1-1. EDN: ZLBGQC.

102. Торосян, В.Ф. Исследование влияния шлаковых отвалов металлургического производства на объекты гидросферы (на примере Р. Томь) / В.Ф. Торосян, Л.Ш. Латыпова // Science Time. – 2014. – № 8 (8). – С. 297-302.

103. Хоботова, Э.Б. Минеральный состав отвальных доменных шлаков / Э.Б. Хоботова, М.И. Игнатенко, О.Г. Сторчак, Ю.С. Калюжная, И.В. Грайворонская // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2019. – Т. 62, № 10. – С. 774-781. DOI: 10.17073/0368-0797-2019-10-774-781.

104. Хоботова, Э.Б. Эколого-химическое обоснование утилизации отвальных доменных шлаков в производстве вяжущих материалов / Э.Б. Хоботова, Ю.С. Калмыкова // Экологическая химия. – 2012. – Т. 21, № 1. – С. 27-37.

105. Чубаров, В.М. Определение отношения  $FeO/Fe_2O_3$  в железных рудах по эмиссионным линиям К-серии рентгеновского флуоресцентного спектра / В.М. Чубаров, А.Л. Финкельштейн, А.А. Амиржанов // Аналитика и контроль. – 2009. – № 3. – С. 141–146.

106. Чукарева, А.А. Анализ и оптимизация методов расчета выбросов загрязняющих веществ в атмосферу стационарными источниками добывающей промышленности / А.А. Чукарева, Д.И. Михеев // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2025. – № 3. – С. 95-107. DOI: 10.25018/0236\_1493\_2025\_3\_0\_95.

107. Щербак, Д.В. Неорганические вяжущие вещества / Д.В. Щербак, М.А. Тлехусеж // Научное обозрение. Педагогические науки. – 2019. – № 4-4. – С. 102-105.

108. Юсупходжаев, А.А. Переработка вторичных техногенных образований в черной металлургии: монография / А.А. Юсупходжаев, Х.Р. Валиев, С.Р. Худояров. – Ташкент: ТашГТУ, 2019. – 145 с.

109. Язев, А.В. Литификация фильтрата полигонов ТКО как способ его утилизации / А.В. Язев, Н.О. Милютина, Н.А. Аверьянова, Е.С. Великосельская, Н.А. Политаева // Экология и промышленность России. – 2020. – Т. 24, № 6. – С. 36-41. DOI: 10.18412/1816-0395-2020-6-36-41.

110. Abdalqader, A. Sustainable binder based on sodium carbonate-activated fly ash/slag and reactive magnesia / A. Abdalqader, A. Al-Tabbaa // 2015 International Concrete Sustainability Conference, Miami, NRMCA. – 2015. – P. 1–15.

111. Afaque, M. Durability and Strength Enhancement in Concrete Using Steel Slag as Fine Aggregate Replacement / M. Afaque, R.A. Khan, S. Roy // *Materials Circular Economy*. – 2024. – Vol. 6. – P. 1-10. DOI: 10.1007/s42824-024-00140-x.

112. Bartocha, D. Charge materials and technology of melt and structure of gray cast iron / D. Bartocha, K. Janerka, J. Suchoń // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2005. – Vol. 162. – P. 465-470. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2005.02.050.

113. Bekker, J.G. Modeling and simulation of an electric arc furnace process / J.G Bekker, I.K. Craig, P.C. Pistorius // *ISIJ international*. – 1999. – Vol. 39, No 1. – P. 23-32. DOI: 10.2355/isijinternational.39.23.

114. Branca, T.A. Investigation of (BOF) Converter slag use for agriculture in europe / T.A. Branca, C. Pistocchi, V. Colla, G. Ragaglini, A. Amato, C. Tozzini, D. Mudersbach, A. Morillon, M. Rex, L. Romaniello // *Metallurgical Research and Technology*. – 2014. – Vol. 111, No. 3. – P. 155-167. DOI: 10.1051/metal/2014022.

115. Chizhikova, V.M. Best Available Techniques in the Blast-Furnace Production // *Metallurgist*. – 2020. – Vol. 64. – P. 13–35. DOI: 10.1007/s11015-020-00962-5.

116. Clemente, E. European and African landfilling practices: an overview on MSW management, leachate characterization and treatment technologies / E. Clemente, E. Domingues, R.M. Quinta-Ferreira, A. Leitão, R.C. Martins // *Journal of Water Process Engineering*. – 2024. – Vol. 66. – P. 1-19. DOI: 10.1016/j.jwpe.2024.105931.

117. Colclough, T.P. A study of the reactions of the basic open-hearth furnace / T.P. Colclough, M.S. B.Met // *Transactions of the Faraday Society*. – 1925. – Vol. 21. – P. 202-223.

118. Díaz-Piloneta, M. Comprehensive Analysis of Steel Slag as Aggregate for Road Construction: Experimental Testing and Environmental Impact Assessment / M. Díaz-Piloneta, M. Terrados-Cristos, J.V. Álvarez-Cabal, E. Vergara-González // *Materials*. – 2021. – Vol. 14, No. 13. – P. 1-18. DOI: 10.3390/ma14133587.

119. Dimitrova, S.V. Metal sorption on blast-furnace slag // *Water research*. – 1996. – Vol. 30, No 1. – P. 228-232.

120. Ding, G. Engineered reclamation fill material created from excavated soft material and granulated blast furnace slag / G. Ding, J. Xu, Y. Wei, R. Chen, X. Li //

Resources, Conservation and Recycling. – 2019. – Vol. 150. – P. 1-7. DOI: 10.1016/j.resconrec.2019.104428.

121. Dong, M. Development of high strength one-part geopolymers using sodium metasilicate / M. Dong, M. Elchalakani, A. Karrech // Construction and Building Materials. – 2020. – Vol. 236. – P. 1-13. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117611.

122. Ebiware, D.E. An overview of the development of contemporary steel making processes / D.E. Ebiware, A.O. Salawu, A.N. Mohammed // International Journal of African Innovation and Multidisciplinary Research. – 2025. – Vol. 7, No 2. – P. 267-277. DOI: 10.70382/mejaimr.v7i2.033.

123. Erstad, K.-J. Reactivity of silicate liming materials from Northern Europe assessed by Soil Incubation and two pH Stat methods / K.-J. Erstad, N.Y. Konovalov, J. Putro, M. Rex, E. Luukkonen // Agricultural and Food Science in Finland. – 2000. – Vol. 9. – P. 333-348.

124. Fisher, L.V. The recycling and reuse of steelmaking slags: A review / L.V. Fisher, A.R. Barron // Resources, Conservation and Recycling. – 2019. – Vol. 146. – P. 244-255. DOI: 10.1016/j.resconrec.2019.03.010.

125. Gómez, M. Variations in the properties of leachate according to landfill age / M. Gómez, F. Corona, M.D. Hidalgo // Desalination and Water Treatment. – 2019. – Vol. 159. – P. 24-31. DOI: 10.5004/dwt.2019.24106.

126. Guo, J. Steel slag in China: Treatment, recycling, and management / J. Guo, Y. Bao, M. Wang // Waste management. – 2018. – Vol. 78. – P. 318-330. DOI: 10.1016/j.wasman.2018.04.045

127. Gupta, V.K. Electrocoagulation for industrial wastewater treatment: an updated review / V.K. Gupta, I. Ali, T.A. Saleh, A. Nayak, S. Agarwal // Environmental Science: Water Research & Technology. – 2021. – Vol. 7, No 7. – P. 1177-1196. DOI: 10.1039/D1EW00158B.

128. He, W. Preparation of high acidity coefficient slag wool fiber with blast furnace slag and modifying agents / W. He, M. Luo, Y. Deng, Y. Qin, S. Zhang, X. Lv, Y. Zhao, C. Jiang, Z. Pang // Journal of Iron and Steel Research International. – 2023. – Vol. 30. – P. 1440-1450. DOI: 10.1007/s42243-023-01008-1.

129. Holmes, R.J. Introduction: Overview of the global iron ore industry / R.J. Holmes, Y. Lu, L. Lu // *Iron ore.* – 2022. – Vol. 2. – C. 1-56. DOI: 10.1016/B978-0-12-820226-5.00023-9.

130. Jing, G. Electrocoagulation for industrial wastewater treatment: an updated review / G. Jing, S. Ren, S. Pooley, W. Sun, P.B. Kowalczyk, Z. Gao // *Environmental Science: Water Research & Technology.* – 2021. – Vol. 7, No. 7. – P. 1177-1196. DOI: 10.1039/D1EW00158B.

131. Juckes, L.M. Dicalcium silicate in blast-furnace slag: a critical review of the implications for aggregate stability // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy.* – 2002. – Vol. 111, No 3. – P. 120-128. DOI: 10.1179/037195502766647039.

132. Kokal, H.R. Metallurgical Uses – Fluxes for Metallurgy / H.R. Kokal, M.G. Ranade // *Ind. Miner. Rocks.* – 1994. – Vol. 15. – P. 661-675.

133. Kurecki, M. Recycling perspectives of electric arc furnace slag in the United States: a review / M. Kurecki, N. Meena, T. Shyrokykh, Y. Korobeinikov, T. Jarnerud Örell, Z. Voss, E. Pretorius, J. Jones, S. Sridhar // *Steel Res. Int.* – 2024. DOI:10.1002/srin.202300854.

134. Lang, J. Roman iron and steel: A review // *Materials and Manufacturing Processes.* – 2017. – Vol. 32, No 7-8. – P. 857–866. DOI: 10.1080/10426914.2017.1279326.

135. Lee, Y.S. Influence of basicity and FeO content on viscosity of blast furnace type slags containing FeO / Y.S. Lee, D.J. Min, S.M. Jung, S.H. Yi // *ISIJ international.* – 2004. – Vol. 44, No 8. – C. 1283-1290. DOI: 10.2355/isijinternational.44.1283

136. Li, K. The evolution of structural order, microstructure and mineral matter of metallurgical coke in a blast furnace: A review / K. Li, R. Khanna, J. Zhang, Z. Liu, V. Sahajwalla, T. Yang, D. Kong // *Fuel.* – 2014. – Vol. 133. – P. 194-215. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.05.014.

137. Liu, J. The molecular differences of young and mature landfill leachates: molecular composition, chemical property, and structural characteristic / J. Liu, Z. Gu, X. Wang, Q. Li // *Chemosphere.* – 2022. – Vol. 287. – P. 1-10. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.132215.

138. Matinde, E. Metallurgical Overview and Production of Slags / E. Matinde, J.D. Steenkamp // Chemistry in the Environment. – 2021. – Vol. 2. – P. 14-58. DOI: <https://doi.org/10.1039/9781839164576-00014>.

139. Matinde, E. Presidential Address: Metallurgical slags: A drive to circularity and search for new research agenda // Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy. – 2024. – Vol. 124, No 9. – P. 491-506. DOI: 10.17159/2411-9717/2024/2024.

140. Matveeva, V. Application of steel-smelting slags as material for reclamation of degraded lands / V. Matveeva, T. Lytaeva, A. Danilov // Journal of Ecological Engineering. – 2018. – Vol. 19, No. 6. – P. 97-103. DOI: 10.12911/22998993/93511.

141. Mojiri, A. Treatment of landfill leachate with different techniques: an overview / A. Mojiri, J.L. Zhou, H. Ratnaweera, A. Ohashi, N. Ozaki, T. Kindaichi, H. Asakura // Water Reuse. – 2021. – Vol. 11, No 1. – P. 66-96. DOI: 10.2166/wrd.2020.079.

142. Munn, D.A. Steel Industry Slags Compared with Calcium Carbonate in Neutralizing Acid Mine Soil // The Ohio Journal of Science. – 2005. – Vol. 105, No. 4. – P. 79–87.

143. Myasoedov, S.V. Analysis of the Possible Ways to Reduce Sulfur Content in Pig Iron / S.V. Myasoedov, S.V. Filatov, V.V Pantelev, V.S. Listopadov, S.A. Zagainov // Steel Translation. – 2020. – Vol. 50. – P. 823–826. DOI: 10.3103/S0967091220120104.

144. Nematollahi, B. Synthesis of heat and ambient cured one-part geopolymer mixes with different grades of sodium silicate / B. Nematollahi, J. Sanjayan, F.U. Shaikh // Ceramics International. – 2015. – Vol. 41, No. 4. – P. 5696–5704. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.12.154.

145. Osborn, E.F. Optimum composition of blast furnace slag as deduced from liquidus data for the quaternary system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> / E.F. Osborn, R.C. DeVries, K.H. Gee, H.M. Kraner // JOM. – 1954. – Vol. 6. – P. 33-45. DOI: 10.1007/BF03397977.

146. Pashkevich, M.A. Lithification of leachate from municipal solid waste landfills with blast furnace slag / M.A. Pashkevich, **Yu.A. Kulikova** // Journal of Mining Institute. – 2024. – V. 267. – PP. 477-487. EDN: CSHCSM.

147. Pashkevich, M.A. Monitoring and assessment of the negative impact of technogenic massives of the mineral and raw complex / M.A. Pashkevich, **Yu.A. Kulikova** // Mining Informational and Analytical Bulletin. – 2023. – № 9-1. – PP. 231-247. DOI: 10.25018/0236\_1493\_2023\_91\_0\_231.

148. Piatak, N.M. Characteristics and environmental aspects of slag: A review / N.M. Piatak, M.B. Parsons, R.R Seal // Applied Geochemistry. – 2015. – Vol. 57. – P. 236-266. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2014.04.009.

149. Pinto, M. Effects of Linz-Donawitz (LD) slag on soil properties and pasture production in the Basque country (Northern Spain) / M. Pinto, M. Rodriguez, G. Besga, N. Balcazar, F.A. Lopez // New Zealand Journal of Agricultural Research. – 1995. – Vol. 38, No. 1. – P. 143-155. DOI: 10.1080/00288233.1995.9513113.

150. Pribulova, A. Processing and utilization of metallurgical slags / A. Pribulova, P. Futas, D. Baricová // Production Engineering Archives. – 2016. – Vol. 11, No 2. – P. 2–5.

151. Prusti, P. Effect of limestone and dolomite flux on the quality of pellets using high LOI iron ore / P. Prusti, K. Barik, N. Dash, S.K. Biswal, B.C. Meikap // Powder Technology. – 2021. – Vol. 379. – P. 154-164. DOI: 10.1016/j.powtec.2020.10.063.

152. Radziemska, M. Recycling of Blast Furnace and Coal Slags in Aided Phytostabilisation of Soils Highly Polluted with Heavy Metals / M. Radziemska, J. Dzieciół, Z.M. Gusiatin, A. Bęś, W. Sas, A. Głuchowski, B. Gawryszewska, Z. Mazur, M. Brtnicky // Energies. – 2021. – Vol. 14. – P. 1-11. DOI: 10.3390/en14144300.

153. Sakharov, A.A. Experience in improving the working of open-hearth furnaces // Metallurgist. – 1960. – Vol. 4. – P. 323-324. DOI: 10.1007/BF00736293.

154. Shamsuddin, M. Metallurgical Slag // Physical Chemistry of Metallurgical Processes. – 2021. – Vol. 2. – P. 107-148. DOI: 10.1007/978-3-030-58069-8\_4.

155. Simoni, M. Towards the Circularity of the EU Steel Industry: Modern Technologies for the Recycling of the Dusts and Recovery of Resources / M. Simoni, W. Reiter, J. Suer, L.D. Sante, F. Cirilli, F. Praolini, M. Mosconi, M. Guzzon, E. Malfa, D. Algermissen, J. Rieger // Metals. – 2024 – Vol. 14, No 2. P. 1-16. DOI: 10.3390/met14020233.

156. Tozsin, G. Utilization of steel slag as a soil amendment and mineral fertilizer in agriculture: A review / G. Tozsin, T. Öztaş // *Journal of Agricultural Sciences*. – 2023. – Vol. 29, No. 4. – P. 906-913. DOI: 10.15832/ankutbd.1197239.

157. Yan, J. The long-term acid neutralizing capacity of steel slag / J. Yan, L. Moreno, I. Neretnieks // *Waste Management*. – 2000. – Vol. 20, No. 2-3. – P. 217–223. DOI: 10.1016/s0956-053x(99)00318-9.

158. Yang, K.H. Properties of cementless mortars activated by sodium silicate / K.H. Yang, J.K. Song, A.F. Ashour, E.T. Lee // *Construction and Building Materials*. – 2008. – Vol. 22, No. 9. – P. 1981–1989. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2007.07.003.

159. Yin, N.H. Evaluation on chemical stability of lead blast furnace (LBF) and imperial smelting furnace (ISF) slags / N.H. Yin, Y. Sivry, F. Guyot, N.L. Lens, E.D. Hullebusch // *Journal of Environmental Management*. – 2016. – Vol. 180. – P. 310-323. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.05.052.

160. Žak, S. Comparison of the quality of rail steel from the nineteenth century converter processes and the modern oxygen-converter process / S. Žak, T. Ropka // *Materials Science Poland*. – 2024. – Vol. 42, No 3. – P. 39-54. DOI: 10.2478/msp-2024-0033.

161. Zhang, X. Experimental Study on the Mechanical Properties of Metallurgical Slag Aggregate Concrete and Artificial Aggregate Concrete / X. Zhang, M. Gao, D. Zhang, B. Zhang, M. Wang // *Buildings*. – 2024. – Vol. 14, No. 8. – P. 1-22. DOI: 10.3390/buildings14082548.

162. Zhao, D. Preparation of Slag Wool by Integrated Waste-Heat Recovery and Resource Recycling of Molten Blast Furnace Slags: From Fundamental to Industrial Application / D. Zhao, Z. Zhang, X. Tang, L. Liu, X. Wang // *Energies*. – 2014. – Vol. 7, No. 5. – P. 3121-3135. DOI: 10.3390/en7053121.

163. Zubair, M.M. Recent progress in reverse osmosis modeling: An overview / M.M. Zubair, H. Saleem, S.J. Zaidi // *Desalination*. – 2023. – Vol. 564. – P. 1-30. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2023.116705>.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

## Акт внедрения результатов диссертационной работы на производственном объекте



ООО «Компания «ГрандПроект»

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор  
ООО «Компания ГрандПроект»  
Горюнова Татьяна Валерьевна

Дата «23» декабря 2024 г.

## АКТ

о внедрении (использовании) результатов  
кандидатской диссертации  
Куликовой Юлии Алексеевны  
по научной специальности 1.6.21 «Геоэкология»

Комиссия в составе:

Председатель: Горюнова Татьяна Валерьевна;Члены комиссии: Шматова Анна Константиновна, Виноградова Анна  
Анатольевна

составили настоящий акт о том, что результаты диссертации на тему «Утилизация некондиционных отходов доменного производства металлургической промышленности», представленной на соискание ученой степени кандидата наук, использованы на полигоне твердых коммунальных отходов г. Тверь, ООО «Полигон» в виде:

- экспериментальных данных по исследованию способности и эффективности применения доменного шлака в качестве вяжущего материала при стабилизации фильтрата полигонов ТКО методом литификации;
- экспериментальных данных по определению оптимального соотношения компонентов (фильтрат:коагулянт:доменный шлак) по скорости затвердевания материала для получения литификата (1 : 0,04 : 1,25);
- рекомендаций по использованию литификата, полученного при стабилизации фильтрата ТКО доменным шлаком, в качестве техногрунта для формирования изолирующих слоев на объектах размещения твердых бытовых отходов.

Решение о внедрении (использовании) результатов кандидатской диссертации утверждено протоколом № 55 от 19.11.2024г. Дата начала



## ООО «Компания «ГрандПроект»

внедрения 25.11.2024г.

Использование указанных результатов позволяет:

- снизить техногенную нагрузку на окружающую среду от объектов размещения отходов доменного производства путем внедрения комплекса технологических решений, направленных на утилизацию ранее накопленных и вновь образующихся отходов, за счет их использованием в качестве вяжущего материала в составе техногрунта для формирования изолирующих слоев на объектах размещения твердых бытовых отходов;
- сократить затраты на материалы, используемые в качестве вяжущего материала при стабилизации фильтрата полигонов ТКО.

**Председатель комиссии**

Генеральный директор  
ООО «Компания «ГрандПроект»



Горюнова Т.В.

**Члены комиссии:**

Главный эколог  
Инженер-эколог

Виноградова А.А.  
Шматова А.К.

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

## Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2023685131

**Программа для расчета прочности бетонной смеси с  
использованием доменного шлака в составе**

Правообладатель: *федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Санкт-Петербургский горный университет  
императрицы Екатерины II» (RU)*

Авторы: *Пашкевич Мария Анатольевна (RU), Сверчков  
Иван Павлович (RU), Куликова Юлия Алексеевна (RU)*

Заявка № 2023684266

Дата поступления 15 ноября 2023 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 23 ноября 2023 г.



*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

Документ подписан электронной подписью  
Сертификат: 425b1007e105-3364ba19065b73b4aa7  
Владелец: **Зубов Юрий Сергеевич**  
Действителен с 18.08.2023 по 02.08.2024

*Ю.С. Зубов*

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

### Деформация шлакового отвала

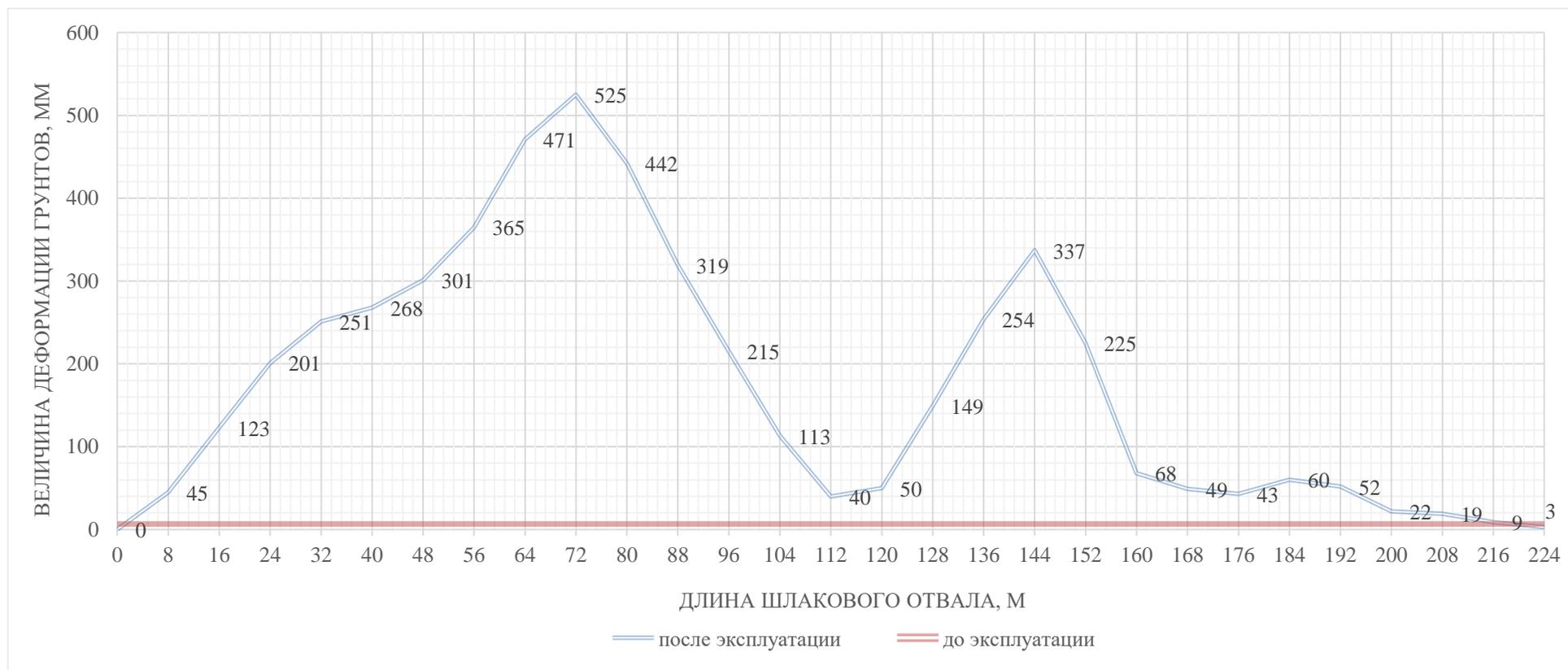


Рисунок В.1 – Величины деформации грунтов в шлаковом отвале вдоль железнодорожной эстакады

## ПРИЛОЖЕНИЕ Г

### Анализ заскладированных в техногенном массиве отходов и отходящей при бурении скважин газовой смеси

Таблица Г. 1 – Результаты анализа заскладированных в техногенном массиве отходов и отходящей при бурении скважин пробоотбора газовой смеси

Скважина, №	Глубина, м	Температура техногенного массива, °С	Температура отходящих газов, °С	Влажность отходящих газов, %	NO, мг/м <sup>3</sup>	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> (в пересчете на гексан), мг/м <sup>3</sup>	CH <sub>4</sub> , мг/м <sup>3</sup>	SO <sub>2</sub> , мг/м <sup>3</sup>	CO, мг/м <sup>3</sup>	H <sub>2</sub> S, мг/м <sup>3</sup>
<i>Фоновые концентрации для траншеи №2</i>			25	62	1,1	н/о <sup>10</sup>	н/о	0,16	0,59	н/о
Скв. №1	1	180	51	18	1,4	5,1	н/о	0,16	1,7	н/о
	2	160	52	20	1,5	31	3,2	0,20	2,8	н/о
	3	137	53	19	1,8	51	24	0,25	3,3	н/о
Скв. №2	1	220	72	12	1,7	40	21	0,20	2,7	н/о
	2	172	57	16	1,9	54	42	0,21	3,2	н/о
	3	150	56	16	1,4	56	44	0,23	3,6	н/о
	4	133	52	100	1,4	63	45	0,79	20	н/о
	5	130	41	95	1,4	82	67	1,20	26	0,17
	6	125	38	95	1,5	72	48	0,54	18	0,05
	7	120	44	90	1,4	53	29	0,52	7,0	0,06
	8	120	46	90	2,1	36	28	0,34	8,0	0,05
	9	120	46	50	1,1	88	35	1,40	54	0,31
	10	100	43	34	1,1	79	47	0,94	62	0,19
	12	90	42	100	1,1	80	33	1,10	114	0,32
Скв. №3	1	95	43	24	1,2	20	2,6	0,49	3,5	0,04
	2	151	43	24	1,2	5,0	10,0	0,42	2,6	0,16
	3	135	45	26	1,2	13	4,1	0,45	1,7	0,12
	5	110	50	91	1,2	73	42	0,83	51	0,28
	7	65	53	100	1,1	45	22	0,36	5,0	0,25
	9	60	40	100	1,1	49	25	0,71	17	0,23
	12	60	40	100	1,1	66	35	0,66	54	0,23

<sup>10</sup> Не обнаружено.

Продолжение таблицы Г.1

Скважина, №	Глубина, м	Температура техногенного массива, °С	Температура отходящих газов, °С	Влажность отходящих газов, %	NO, мг/м <sup>3</sup>	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> (в пересчете на гексан), мг/м <sup>3</sup>	CH <sub>4</sub> , мг/м <sup>3</sup>	SO <sub>2</sub> , мг/м <sup>3</sup>	CO, мг/м <sup>3</sup>	H <sub>2</sub> S, мг/м <sup>3</sup>
Скв. №10	1	55	45	100	1,7	79	н/о	0,40	0,7	0,04
	2	71	58	100	1,5	71	14	0,53	1,0	0,08
	3	57	51	100	1,6	89	55	0,78	48	0,18
	4	72	42	100	1,1	104	50	1,80	71	0,25
	5	69	48	100	2,4	99	48	2,10	122	0,43
	6	68	47	100	1,2	63	51	1,10	178	0,38
	7	55	43	100	1,6	51	78	0,99	134	0,25
	8	48	44	100	1,7	49	13	0,78	119	0,18
Скв. №11	1	106	42	60	1,9	н/о	н/о	0,22	н/о	н/о
	2	110	44	70	2,0	11	13	0,31	0,3	0,04
	3	103	44	75	1,3	20	15	0,58	0,9	0,10
	4	60	48	100	2,1	13	16	0,70	1,0	0,15
	5	56	40	60	2,2	89	21	1,10	87	0,40
	6	50	38	36	2,4	93	48	1,70	99	0,58
	7	60	45	100	1,7	110	73	0,54	115	0,43
	8	55	58	100	1,9	101	61	0,31	101	0,38
	9	56	53	100	2,0	99	45	0,23	26	0,15
<i>Фоновые концентрации для траншеи №1</i>			25	65	1,1	н/о	н/о	0,22	0,51	н/о
Скв. №5	1	72	53	16	2,4	23	14	0,66	н/о	0,08
	2	64	42	51	1,6	20	5	0,53	0,7	0,04
	3	63	54	17	1,2	11	н/о	0,40	1,5	н/о
Скв. №7	1	64	38	53	1,1	н/о	н/о	0,56	1,0	0,04
	2	51	42	55	1,2	24	н/о	0,70	6,0	0,06
	3	82	46	100	1,4	83	49	0,99	46	0,18
	4	78	54	100	1,5	95	55	1,60	74	0,25
	5	62	47	100	1,5	101	64	1,80	97	0,25
	7	54	45	100	1,7	133	100	2,70	187	0,68
	8	56	45	100	1,6	117	88	3,60	127	0,43
	10	44	46	100	1,0	109	65	1,80	134	0,33

Продолжение таблицы Г.1

Скважина, №	Глубина, м	Температура техногенного массива, °С	Температура отходящих газов, °С	Влажность отходящих газов, %	NO, мг/м <sup>3</sup>	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> (в пересчете на гексан), мг/м <sup>3</sup>	CH <sub>4</sub> , мг/м <sup>3</sup>	SO <sub>2</sub> , мг/м <sup>3</sup>	CO, мг/м <sup>3</sup>	H <sub>2</sub> S, мг/м <sup>3</sup>
<i>Фоновые концентрации для борта шлакоотвала</i>			26	62	0,4	н/о	н/о	0,23	0,8	н/о
Скв. №6	1	33	35	87	0,6	26	н/о	1,00	2,9	0,16
	2	30	32	100	0,4	62	н/о	1,10	22	0,19
	3	27	32	100	0,6	45	н/о	0,84	19	0,13
	4	28	31	90	0,6	50	н/о	0,64	21	0,14
	5	28	29	96	0,7	21	н/о	0,57	6	0,08
	6	28	32	66	1,1	35	н/о	0,71	11	0,11
	7	28	30	72	0,9	н/о	н/о	0,42	3,1	0,03
<i>Фоновые концентрации для траншеи №3</i>			25	63	1,1	н/о	н/о	0,22	0,51	н/о
ТР№3	3	33	32	100	1,1	66	13	1,7	76	0,28
	6	30	32	70	1,2	92	16	14	165	0,79
	8	28	32	70	1,1	70	15	14	153	0,65

## ПРИЛОЖЕНИЕ Д

### Лабораторные исследования заскладированных в техногенном массиве отходов доменного производства

Таблица Д.1 – Результаты определения потерь при прокаливании материала и массовых долей содержащихся аналитической влаги, углерода и водорода

Скважина, №	Глубина, м	Потери при прокаливании, %	Массовая доля аналитической влаги, %	Массовая доля $C_{орг}$ , % <sup>11</sup>	Массовая доля $C_{неорг}$ , %	Массовая доля $C_{общ}$ , %	Массовая доля $H_{общ}$ , %
Скв. №1	1	11,8	1,36	7,15	0,97	8,12	0,24
	2	13,5	1,18	5,22	0,55	5,77	0,45
	3	10,0	1,44	4,77	0,42	5,19	0,32
Скв. №2	1	10,4	0,20	7,49	1,02	8,51	0,17
	2	5,6	0,22	4,00	1,25	5,25	0,34
	3	5,5	0,11	4,32	0,21	4,53	0,13
	4	10,9	1,16	7,15	1,61	8,76	0,52
	5	10,3	0,26	8,12	1,12	9,24	0,22
	6	12,2	0,28	7,39	1,14	8,53	0,30
	7	12,9	0,36	7,09	1,37	8,46	0,42
	8	10,0	1,14	7,48	1,93	9,41	0,32
	9	11,7	0,45	8,07	0,01	8,08	0,49
	10	13,3	1,81	8,78	0,42	9,20	0,38
	12	3,8	10,31	3,52	0,22	3,74	< 0,05
Скв. №3	1	7,7	0,75	4,04	0,18	4,22	0,31
	2	7,8	0,53	5,02	0,63	5,65	0,23
	3	9,0	0,84	6,37	0,55	6,92	0,30
	4	8,3	1,01	5,17	0,38	5,55	0,30
	5	17,8	0,99	6,00	< 0,05	6,04	0,77
	6	15,5	1,15	8,54	< 0,05	8,56	0,53
	7	13,3	0,88	7,75	< 0,05	7,75	0,43
	9	10,5	0,81	7,20	< 0,05	7,23	0,39

<sup>11</sup> Результат представлен на абсолютно сухое состояние образца.

Продолжение таблицы Д.1

Скважина, №	Глубина, м	Потери при прокаливании, %	Массовая доля аналитической влаги, %	Массовая доля $C_{орг}$ , %	Массовая доля $C_{неорг}$ , % <sup>3</sup>	Массовая доля $C_{общ}$ , % <sup>3</sup>	Массовая доля $H_{общ}$ , % <sup>3</sup>
Скв. №3	12	21,8	1,20	17,89	0,16	18,05	0,48
Скв. №10	1	12,4	1,91	7,84	0,23	8,07	0,57
	2	8,0	3,26	7,27	< 0,05	7,29	< 0,05
	3	8,8	2,39	5,62	0,18	5,80	0,28
	4	8,1	4,02	4,92	0,13	5,05	0,18
	5	10,2	3,85	5,65	0,22	5,87	0,24
	6	10,2	7,43	6,64	0,16	6,80	< 0,05
	7	8,7	4,85	6,31	< 0,05	6,32	< 0,05
	8	10,3	6,05	3,85	0,99	4,84	0,15
Скв. №11	1	6,3	0,96	5,96	0,13	6,09	0,24
	2	5,5	1,00	5,21	0,10	5,31	0,19
	3	9,4	2,45	6,10	0,17	6,27	0,36
	4	15,0	2,42	6,32	0,31	6,63	0,48
	5	6,3	2,16	5,39	< 0,05	5,40	0,22
	6	7,3	3,22	5,37	< 0,05	5,37	0,19
	7	8,2	3,45	5,76	0,14	5,90	0,11
	8	6,7	2,89	4,41	0,25	4,66	0,23
	9	25,4	3,53	20,65	0,08	20,73	0,18
Скв. №5	1	3,5	4,76	3,28	< 0,05	3,32	0,10
	2	5,3	4,94	4,15	0,1	4,25	0,14
	3	4,4	0,36	3,80	0,05	3,85	0,14
	4	5,6	0,48	4,10	0,19	4,29	0,16
Скв. №7	1	6,4	0,67	5,38	0,33	5,71	0,50
	2	7,1	0,85	5,48	0,10	5,58	0,44
	3	12,4	1,39	6,61	0,20	6,81	0,76
	4	8,0	1,14	5,51	0,05	5,56	0,67
	5	17,2	1,65	6,39	0,09	6,48	0,80
	7	11,5	1,42	7,06	0,25	7,31	0,55
	8	10,4	1,10	6,57	0,27	6,84	0,38

Продолжение таблицы Д.1

Скважина, №	Глубина, м	Потери при прокаливании, %	Массовая доля аналитической влаги, %	Массовая доля C <sub>орг</sub> , %	Массовая доля C <sub>неорг</sub> , %	Массовая доля C <sub>общ</sub> , %	Массовая доля H <sub>общ</sub> , %
Скв. №7	9	34,0	1,58	28,67	0,29	28,96	0,30
	10	33,1	1,67	29,77	0,08	29,85	0,35
Скв. №6	1	10,8	10,83	7,70	0,63	8,33	0,40
	2	11,0	10,78	7,83	2,52	10,35	0,13
	3	8,2	10,69	6,54	0,72	7,26	0,32
	4	9,7	10,32	8,07	0,92	8,99	0,29
	5	7,5	6,34	6,21	0,14	6,35	0,64
	6	8,7	8,91	5,67	1,28	6,95	0,32
	7	7,5	7,65	5,86	0,21	6,07	0,20
ТР№3	1	8,2	9,19	5,57	1,02	6,59	0,18
	2	10,3	11,15	7,03	0,32	7,35	0,17
	3	7,1	9,57	4,17	0,95	5,12	0,28
	4	7,5	11,92	4,94	1,40	6,34	0,32
	5	11,7	10,12	7,54	1,36	8,90	0,58
	6	12,4	4,74	6,19	2,05	8,24	0,60
	7	6,9	5,30	4,82	0,34	5,16	0,51
	8	7,6	6,45	3,34	2,87	6,21	< 0,05

## ПРИЛОЖЕНИЕ Е

### Компонентный состав заскладированных в техногенном массиве отходов доменного производства

Таблица Е.1 – Результаты определения компонентного состава заскладированных в техногенном массиве отходов доменного производства и расчет модуля основности

Скважина, №	Глубина, м	Массовая доля компонента, %															M <sub>о</sub>
		SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO	ZnO	ZrO <sub>2</sub>	
Скв. 1	1	30,1	10,0	35,0	5,1	4,3	0,88	0,89	0,18	0,24	0,85	0,49	0,06	0,01	0,07	0,03	0,44
	2	23,0	17,7	14,4	20,8	7,4	0,89	0,83	0,28	0,31	0,34	0,31	0,15	0,03	0,02	0,04	1,27
	3	32,3	13,2	21,6	10,7	8,8	0,76	0,75	0,31	0,38	0,47	0,29	0,27	0,02	0,04	0,13	0,58
Скв. 2	1	16,1	10,0	17,4	32,4	10,6	0,79	0,92	0,22	0,22	0,30	0,20	0,14	0,01	0,03	0,18	1,59
	2	29,6	14,7	21,1	15,4	8,5	1,30	0,79	0,34	0,34	0,43	0,23	0,16	0,03	0,03	1,29	0,79
	3	28,4	17,0	22,0	16,1	6,9	1,37	0,96	0,30	0,36	0,42	0,30	0,16	0,03	0,04	0,07	0,94
	4	28,3	21,3	16,6	11,9	6,7	1,34	1,26	0,36	0,31	0,39	0,35	0,10	0,04	0,03	0,13	0,95
	5	26,4	15,2	18,7	19,5	6,3	1,54	0,64	0,25	0,24	0,47	0,23	0,12	0,02	0,04	0,16	1,06
	6	28,1	15,1	19,0	15,7	6,2	1,30	0,70	0,26	0,30	0,41	0,25	0,11	0,02	0,04	0,10	0,90
	7	29,5	15,8	19,2	13,3	5,8	1,10	0,76	0,26	0,32	0,36	0,26	0,11	0,03	0,04	0,14	0,82
	8	29,1	24,8	13,3	11,9	6,5	1,46	0,90	0,28	0,32	0,40	0,21	0,08	0,04	0,03	0,57	1,03
	9	29,4	19,5	15,4	13,8	6,3	1,10	0,97	0,33	0,33	0,42	0,22	0,10	0,04	0,03	0,39	0,93
	10	34,4	14,4	14,7	13,0	6,9	1,04	0,68	0,31	0,26	0,42	0,26	0,10	0,03	0,31	0,18	0,66
12	71,3	4,1	6,4	3,2	6,9	1,04	0,15	0,38	0,46	1,20	0,15	0,04	0,01	0,03	0,68	0,09	
Скв. 3	1	17,2	13,7	10,1	39,9	8,9	0,67	0,62	0,27	0,22	0,24	0,21	0,15	0,02	0,01	0,04	2,05
	2	29,2	14,5	19,6	16,1	9,3	1,19	0,68	0,35	0,33	0,43	0,22	0,17	0,03	0,03	0,06	0,79
	3	25,3	21,4	19,2	13,5	7,9	1,13	1,04	0,31	0,27	0,36	0,28	0,17	0,04	0,03	0,05	1,05
	4	28,0	20,3	18,7	13,0	8,3	0,96	0,92	0,33	0,37	0,32	0,30	0,19	0,04	0,02	0,05	0,92
	5	17,0	28,7	13,7	15,7	4,0	0,62	1,13	0,18	0,31	0,21	0,27	0,14	0,03	0,04	0,03	2,11
	6	27,1	18,8	15,7	13,3	6,6	0,88	0,61	0,30	0,35	0,30	0,22	0,14	0,03	0,05	0,05	0,95
	7	27,0	19,2	15,1	15,0	7,3	0,93	0,65	0,31	0,35	0,36	0,26	0,16	0,04	0,03	0,04	1,00

Продолжение таблицы Е.1

Скважина, №	Глубина, м	Массовая доля компонента, %															M <sub>0</sub>
		SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO	ZnO	ZrO <sub>2</sub>	
Скв. 3	9	27,3	19,7	17,1	14,0	7,2	1,06	0,92	0,33	0,33	0,34	0,32	0,20	0,04	0,26	0,02	0,98
	12	36,0	10,2	13,1	6,5	8,8	1,27	0,44	0,35	0,40	0,80	0,26	0,09	0,03	0,03	0,03	0,37
Скв. 10	1	20,6	12,2	16,4	28,1	7,2	0,72	0,94	0,24	0,26	0,34	0,33	0,18	0,02	0,03	0,15	1,44
	2	28,4	13,9	28,0	11,8	6,2	1,14	0,97	0,26	0,36	0,44	0,28	0,10	0,02	0,04	0,09	0,74
	3	27,0	17,5	21,9	15,9	5,6	1,05	0,78	0,25	0,23	0,35	0,24	0,13	0,03	0,04	0,24	1,02
	4	34,8	12,7	19,3	13,5	8,2	0,89	0,59	0,28	0,45	0,36	0,22	0,26	0,02	0,04	0,27	0,61
	5	24,9	20,1	14,3	19,8	7,2	1,24	0,90	0,23	0,32	0,32	0,18	0,11	0,04	0,02	0,10	1,24
	6	28,6	19,5	19,8	11,5	6,6	1,29	0,96	0,29	0,35	0,33	0,26	0,13	0,04	0,02	0,19	0,88
	7	27,5	22,3	19,6	11,8	6,1	1,21	0,97	0,32	0,42	0,36	0,25	0,20	0,04	0,04	0,18	1,01
Скв. 11	8	31,0	20,8	7,8	15,0	11,8	0,75	0,75	0,66	0,18	0,24	0,25	0,27	0,03	0,01	0,24	0,84
	1	34,8	14,7	18,7	10,0	11,5	0,96	0,91	0,41	0,43	0,40	0,25	0,19	0,03	0,06	0,28	0,53
	2	32,8	16,5	24,5	8,9	7,6	1,36	0,86	0,33	0,38	0,51	0,30	0,14	0,04	0,04	0,24	0,63
	3	28,7	18,0	26,3	9,0	5,0	1,00	1,18	0,31	0,21	0,27	0,31	0,13	0,04	0,02	0,15	0,80
	4	21,6	29,0	18,1	9,0	3,3	0,94	1,54	0,25	0,25	0,30	0,42	0,12	0,03	0,04	0,08	1,52
	5	33,4	18,6	17,9	12,1	8,0	1,37	0,71	0,34	0,40	0,41	0,21	0,12	0,04	0,03	0,13	0,74
	6	30,7	17,9	17,9	15,2	7,3	1,33	0,66	0,32	0,30	0,40	0,21	0,19	0,04	0,03	0,27	0,87
	7	31,8	20,6	14,1	12,8	8,6	1,02	0,71	0,43	0,48	0,40	0,24	0,17	0,04	0,22	0,10	0,83
	8	28,9	17,9	17,3	15,0	10,6	0,88	0,82	0,42	0,31	0,33	0,44	0,18	0,04	0,03	0,10	0,83
9	30,6	10,3	10,2	7,3	12,3	1,06	0,34	0,40	0,51	1,00	0,21	0,08	0,03	0,08	0,14	0,41	
ТР№3	1	31,0	16,6	30,2	0,5	8,7	1,21	1,79	0,53	н/о	0,59	0,32	0,17	0,04	0,11	0,06	0,43
	2	31,6	11,4	23,8	9,5	10,1	1,05	0,71	0,28	0,27	0,49	0,24	0,16	0,02	0,04	0,05	0,50
	3	48,0	4,2	24,0	0,5	15,6	1,50	2,05	0,41	н/о	н/о	0,40	0,27	0,04	0,11	0,08	0,07
	4	23,8	27,1	23,6	8,4	5,7	0,97	1,22	0,33	0,30	0,34	0,32	0,20	0,05	0,04	0,09	1,21
	5	25,7	20,8	16,7	13,1	8,6	1,12	0,68	0,35	0,27	0,38	0,20	0,22	0,04	0,06	0,06	0,99
	6	28,0	20,5	14,9	10,0	10,0	0,87	1,14	0,57	0,49	0,40	0,30	0,21	0,05	0,03	0,08	0,80

Продолжение таблицы Е.1

Скважина, №	Глубина, м	Массовая доля компонента, %															M <sub>0</sub>
		SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO	ZnO	ZrO <sub>2</sub>	
ТР№3	7	30,7	20,0	18,6	9,5	10,1	1,06	0,98	0,51	0,45	0,45	0,41	0,20	0,05	0,04	0,09	0,72
	8	29,3	20,5	18,1	10,6	6,6	1,15	1,05	0,48	0,41	0,41	0,38	0,24	0,05	0,05	0,04	0,87
Скв. 5	1	34,7	24,2	9,2	15,7	8,5	1,85	0,47	0,42	0,46	0,56	0,14	0,12	0,05	0,02	0,06	0,92
	2	34,2	21,6	11,1	13,3	10,5	1,47	0,60	0,54	0,39	0,54	0,15	0,15	0,04	0,02	0,12	0,78
	3	35,6	20,3	12,2	13,1	10,1	1,45	0,67	0,47	0,43	0,50	0,16	0,20	0,04	0,02	0,29	0,73
	4	35,6	19,7	12,7	13,9	8,8	1,46	0,57	0,39	0,39	0,53	0,18	0,18	0,03	0,02	0,09	0,76
Скв. 7	1	36,0	14,7	18,5	11,0	9,0	1,30	0,68	0,33	0,46	0,45	0,19	0,26	0,02	0,04	0,55	0,57
	2	30,6	17,0	21,8	9,6	9,7	1,47	0,94	0,47	0,35	0,44	0,25	0,16	0,04	0,04	0,10	0,66
	3	24,6	19,2	16,9	17,2	6,1	0,92	1,18	0,28	0,21	0,26	0,35	0,19	0,04	0,03	0,07	1,18
	4	25,2	19,7	22,8	15,0	5,4	0,85	1,27	0,28	0,35	0,27	0,27	0,16	0,03	0,05	0,01	1,13
	5	18,7	30,2	14,8	12,2	3,7	0,76	1,06	0,24	0,26	0,28	0,26	0,14	0,03	0,04	0,07	1,90
	7	32,9	18,6	14,9	11,7	6,9	0,91	0,79	0,32	0,43	0,40	0,27	0,21	0,03	0,04	0,06	0,76
	8	30,8	19,7	13,0	13,4	9,1	1,01	0,76	0,47	0,36	0,34	0,27	0,15	0,04	0,04	0,16	0,83
	9	27,3	9,6	9,3	4,9	10,8	1,29	0,31	0,40	0,51	1,10	0,19	0,06	0,03	0,13	0,10	0,38
	10	25,5	6,2	19,0	4,1	8,2	1,59	0,35	0,31	0,40	0,77	0,20	0,04	0,02	0,12	0,05	0,30
Скв. 6	1	27,6	13,9	30,4	7,4	6,0	0,95	1,25	0,24	0,31	0,57	0,50	0,13	0,02	0,06	0,04	0,63
	2	27,2	12,9	33,0	5,8	6,4	1,11	0,88	0,23	0,30	0,60	0,40	0,12	0,02	0,06	0,03	0,56
	3	34,2	9,0	37,5	3,5	4,1	0,93	0,71	0,18	0,25	0,69	0,45	0,09	0,01	0,08	0,07	0,32
	4	27,4	13,4	33,7	6,0	5,4	1,29	1,04	0,25	0,50	0,65	0,39	0,11	0,02	0,07	0,06	0,59
	5	33,6	19,6	19,3	5,2	9,8	1,84	1,12	0,55	0,34	0,44	0,27	0,19	0,04	0,03	0,16	0,57
	6	26,8	16,2	34,6	4,8	4,7	1,02	1,40	0,27	0,31	0,41	0,46	0,10	0,03	0,04	0,07	0,67
	7	27,3	26,3	19,4	9,1	6,1	1,45	1,03	0,34	0,37	0,44	0,29	0,18	0,05	0,04	0,06	1,06