

УДК 628.518:539.16

РЕСУРСНАЯ ЦЕННОСТЬ ОТВАЛЬНЫХ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ
ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ШЛАКОЩЕЛОЧНЫХ ВЯЖУЩИХ

Э. Б. Хоботова, Ю. С. Калмыкова (ХНАДУ)

Накопление доменных шлаков в отвалах металлургических комбинатов приводит к загрязнению почв, изыманию из землепользования плодородных земель, необходимости проведения рекультивации. Вместе с тем в Украине существует определенный дефицит сырья для производства вяжущих веществ [1]. Утилизация отвальных доменных шлаков может расширить сырьевую базу производства строительных материалов, в том числе шлакощелочных вяжущих (ШЩВ), которые в настоящее время получают затворением молотого гранулированного шлака растворами соединений щелочных металлов [2]. Учитывая дефицит гранулированных шлаков, с целью экономии последних возможно утилизировать в производстве ШЩВ отвальные доменные шлаки. Целесообразность подобной утилизации обосновывается при исследовании химического минералогического состава шлаков и полученных образцов ШЩВ.

Целью работы являлось повышение рациональности и комплексности использования твердых промышленных отходов за счет выявления полезных технических свойств отвальных доменных шлаков и обоснования их утилизации в качестве ШЩВ.

Объекты исследования – отвальные доменные шлаки ОАО «Запорожсталь», ПАО «Мариупольский металлургический комбинат имени Ильича» (ММК), ОАО Днепровский металлургический комбинат им. Ф. Э. Дзержинского (ДМК); ПАО Алчевский металлургический комбинат (АМК); отвальный и гранулированный доменный шлак ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог».

Получение и испытание ШЩВ. Доменные шлаки измельчали на шаровой мельнице до удельной поверхности $S_{уд} = 2700-4950 \text{ см}^2/\text{г}$. Для затворения использовали воду, 20 % раствор NaOH, 42,4 % раствор метасиликата натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ и содощелочной плав (СЩП) с массовыми долями компонентов: 33,8 % Na_2CO_3 , 0,7 % NaOH. Количественные показатели процесса затворения приведены в таблице 1. Массовая доля NaOH и плотность растворов щелочных компонентов (за исключением раствора $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$) отвечают оптимальным интервалам, соответственно 5-15 % от массы шлака и $\rho = 1,15-1,2 \text{ г}/\text{см}^3$. Определение консистенции вяжущего теста проводили методом расплыва стандарт-

ного конуса на вибростоле в течение 20 с. Растворо-шлаковое отношение, полученное при достижении расплыва конуса 170 ± 5 мм, использовали при дальнейших испытаниях. Из вяжущего теста формовали кубики $2 \times 2 \times 2$ см³ и уплотняли на лабораторном вибростоле с частотой 3000 кол./мин. Прочность образцов ШЩВ определяли на прессе марки Р-5 с тремя шкалами чувствительности, кН: 0-10; 0-25; 0-50. Скорость прессования 3 мм/мин.

Таблица 1 – Количественные показатели процесса затворения доменных шлаков различными агентами

Количественные показатели процесса	Отвальные доменные шлаки металлургических комбинатов					
	ДМК	«АрселорМиттал»		«Запорож-сталь»	ММК	АМК
		гранулир.	отвальн.			
Компонент затворения	Вода					
Водо-вяжущее отношение (В/В)	0,25	0,24	0,24	0,25	0,25	0,26
Щелочной компонент затворения	20 % раствор NaOH ($\rho = 1,175$ г/см ³)					
Массовая доля (%) NaOH от массы шлака / сухого вещества Na ₂ O	6,11 / 4,74	6,58 / 5,1	6,58 / 5,1	7,29 / 5,65	6,58 / 5,1	7,05 / 5,46
В/В	0,31	0,33	0,33	0,36	0,33	0,35
Щелочной компонент затворения	СЦП ($\rho = 1,185$ г/см ³)					
В/В	0,31	0,33	0,33	0,37	0,33	0,36
Щелочной компонент затворения	42,4 % раствор метасиликата натрия Na ₂ O·nSiO ₂ ($\rho = 1,32$ г/см ³)					
В/В	0,28	0,31	0,28	0,31	0,31	0,28

Характеристики доменных шлаков, используемых для получения ШЩВ.

Согласно качественным и количественным критериям практической утилизации отвальных доменных шлаков в производстве вяжущих материалов: соотношению оксидов главных элементов, соответствию требованиям модульной классификации и величинам коэффициентов качества и насыщения, перспективными для получения ШЩВ являются отвальные доменные шлаки ДМК и «АрселорМиттал» без рассеивания на фракции и гранулометрические фракции шлаков: >20 мм «Запорожсталь», 2,5-5,0 мм ММК, >5 мм АМК и >10 мм «АрселорМиттал» (гранулированный шлак) [3-5]. Основные количественные показатели состава доменных шлаков, влияющие на их выбор в качестве компонента ШЩВ, и рекомендуемые интервалы значений показателей приведены в таблице 2. Наиболее целесообразно использовать основные шлаки с модулем основности $M_o > 1$. В этом случае независимо от условий твердения ШЩВ может

использоваться щелочной компонент любой группы: NaOH (I группа), СЩП (II группа) и метасиликат натрия (III группа) [6]. Все выбранные шлаки и фракции соответствуют этому критерию. Согласно модулю активности Ma все шлаки относятся к активным. Соотношение оксидов CaO/SiO₂ превышает рекомендуемый интервал 0,5-2,0 за исключением средней пробы шлака ДМК и фракции >20 мм «Запорожсталь». Таким образом, для получения ШЩВ возможно использовать отвальные доменные шлаки ММК и «Запорожсталь» без рассеивания на фракции. Отношение оксидов глинозема шлака к оксиду натрия щелочного компонента меньше единицы, что обеспечивает максимальную активность цемента и свидетельствует о достаточном количестве щелочи для полной гидратации и взаимодействия с амфотерными оксидами: Al₂O₃ и Fe₂O₃.

Таблица 2 – Характеристики ШЩВ и фракций доменных шлаков, используемых для их получения

№	Шлак металлургич. комбината, фракция, мм	Шлаки				ШЩВ	
		$\frac{CaO}{SiO_2} = 0,5-2,0$	Ma = 0,1-0,6	Mo	$\frac{Al_2O_3}{Na_2O}$	$Ma = \frac{Al_2O_3}{SiO_2} = 0,5-0,85$ при твердении	
						в 20 % NaOH	в воде
1	ДМК, средняя проба	1,79	0,12	1,69	0,8	0,13	–
2	«Арселор Миттал», гранулир., >10 мм / средняя проба	3,67	0,15	$\frac{4,07}{2,41}$	0,58	0,15	0,165
3	«Арселор Миттал», отвальн., средняя проба	3,14	0,12	1,33	0,37	0,057	0,06
4	«Запорожсталь», >20 мм / средняя проба	$\frac{2,17}{1,96}$	$\frac{0,11}{0,14}$	$\frac{1,99}{1,68}$	0,37	0,13	0,13
5	ММК, 2,5-5,0 мм / средняя проба	$\frac{3,19}{2,23}$	$\frac{0,19}{0,12}$	$\frac{2,75}{2,14}$	0,62	0,14	–
6	АМК, >5 мм / средняя проба	3,09	0,15	$\frac{3,93}{2,33}$	0,56	0,13	0,12

Химический состав шлаковых и шлакощелочных вяжущих. Для подтверждения взаимодействия минералов шлаков с агентами затворения (вода и

20 % раствор NaOH) определен минералогический состав полученных образцов шлаковых вяжущих (ШВ).

Образец ШЩВ на основе шлака ДМК получен при затворении шлака 20 % раствором NaOH. ШЩВ содержит минералы, типичные для доменных шлаков. Если учесть низкую степень кристаллизации продуктов твердения, можно допустить присутствие новообразований в аморфном состоянии. По сравнению с исходным шлаком [7] в ШЩВ повышено содержание геленита $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7$, ранкинита $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, окерманита $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ и бредигита $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$, что может быть вызвано как переходом соединений из аморфного состояния в кристаллическое, так и образованием данных минералов из низкоосновных силикатов Ca.

Образцы ШВ на основе гранулированного шлака «АрселорМиттал» по сравнению с исходным шлаком [8] в ШВ имеют повышенное содержание псевдоволластонита CaSiO_3 . Наблюдается образование цементных фаз ларнита $\alpha\text{-Ca}_2(\text{SiO}_4)$ и параволластонита CaSiO_3 . Наличие натрийсодержащей фазы девитрита $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ в обоих образцах ШВ свидетельствует об участии в его образовании щелочного агента.

Образцы ШВ на основе отвального шлака «АрселорМиттал» плохо закристаллизованы и характеризуются наибольшей степенью превращений минералов, зарегистрированы новые цементные, гидроксид- и натрийсодержащие фазы, причем последние отсутствуют при использовании щелочного агента. Вследствие значительного содержания железа в шлаке в ШВ наблюдается образование гематита Fe_2O_3 и кальцийферратных соединений, также образуются фазы с высоким содержанием кальция: ларнит, хатрурит Ca_3SiO_5 , фошагит $\text{Ca}_4(\text{Si}_3\text{O}_9)(\text{OH})_2$ и деллаит $\text{Ca}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)(\text{OH})_2$. Шлак является перспективным для получения цементных фаз.

Образцы ШВ на основе шлаков «Запорожсталь», ММК и АМК сходны. Обнаружены исходные шлаковые минералы [9], что свидетельствует о необходимости длительного твердения, а также продукты гидратационного твердения. Например, во всех образцах ШВ присутствует киллалаит $\text{Ca}_{6,43}\text{Si}_4\text{O}_{16}\text{H}_{3,17}$, содержание которого больше в ШЩВ. Образование деллаита в присутствии шлака АМК протекает эффективнее при затворении водой. В ШЩВ, приготовленных на основе щелочи и шлаков ММК и АМК, в заметных количествах образуется натрийсодержащая фаза пирсонит $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$. В незначительных количествах присутствует мусковит $\text{K}_{0,94}\text{Na}_{0,06}\text{Al}_{1,83}\text{Fe}_{0,17}\text{Mg}_{0,03}(\text{Al}_{0,91}\text{Si}_{3,09}\text{O}_{10})\text{-}$

$(\text{OH})_{1,65}\text{O}_{0,12}\text{F}_{0,23}$.

Твердение шлаковых и шлакощелочных вяжущих. Новообразования представлены минералами различного происхождения: алюмосиликатами Ca и Mg, карбонатными соединениями и натрийсодержащими фазами – продуктами гидратационного твердения. Многие из обнаруженных минералов ранее не были зарегистрированы при твердении ШЩВ за исключением карбонатных фаз, донпикорита $(\text{Mn},\text{Mg})\text{MgSi}_2\text{O}_6$, микроклина KAlSi_3O_8 , деллаита. Карбонаты: кальцит CaCO_3 , доломит $\text{Ca}(\text{Ca}_{0,13}\text{Mg}_{0,87})(\text{CO}_3)_2$, пирсонит и $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5$, являются продуктами перерождения части гидросиликатных новообразований под действием углекислого газа, что приводит к уплотнению структуры и повышению прочности отвердевшего материала.

Состав минералов свидетельствует об одновременной реализации контактно-конденсационного и гидратационного механизмов твердения ШЩВ. Контактно-конденсационный механизм твердения ШЩВ определяется по увеличению содержания высокоосновных силикатов Ca. На 90 сутки твердения ШЩВ с NaOH зарегистрировано существенное увеличение содержания: ранкита и окерманита при использовании шлаков ДМК и «Запорожсталь»; бредигита – шлаков ДМК, ММК и гранулированного шлака «АрселорМиттал». Появляются новые высокоосновные минералы: ларнит (шлак «АрселорМиттал» гранулированный); хатрурит, гидроандрадит $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_{1,15}\text{O}_{4,6}(\text{OH})_{7,4}$, фошагит и $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5$ («АрселорМиттал» отвальный); деллаит (шлак АМК); киллалаит (шлаки «Запорожсталь», ММК и АМК). Шлаки можно расположить в ряд увеличения содержания $\beta\text{-C}_2\text{S}$, который косвенно характеризует их способность твердеть по контактно-конденсационному механизму [6]: «Запорожсталь» < «АрселорМиттал» (гранулир.) < АМК < ММК < ДМК < «АрселорМиттал» (отвальный). Образование безводных образований обуславливает специальные свойства цементов, в частности, жаростойкость.

При гидратационном механизме твердения ШЩВ щелочной агент активирует минералы шлаков и реагирует с ними. Наименьшую активность в процессах затворения проявил отвальный шлак ДМК. Продукты твердения ШЩВ на 92,5 % состоят из алюмосиликатов Ca и Mg. Присутствие минералов гидратационного твердения (гидроандрадит, фошагит, киллалаит, донпикорит, везувианит $\text{Ca}_{19,06}(\text{Al}_{8,82}\text{Mg}_{2,71}\text{Fe}_{1,45}\text{Ti}_{0,16})(\text{SiO}_4)_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_4\text{O}(\text{OH})((\text{OH})_{6,56}\text{F}_{1,44})$, деллаит, $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5$, жисмондин $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})_4$, фторапофиллит $\text{KCa}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{F}(\text{H}_2\text{O})_8$ и отсутствие натрийсодержащих минералов свидетельствует

только об активации исходных соединений шлаков щелочью. Массовая доля продуктов гидратационного твердения и карбонатов при использовании отвального шлака «АрселорМиттал» наибольшая и равна 36,6 %. Суммарное содержание продуктов реагирования со щелочью дает возможность расположить доменные шлаки в ряд увеличения их реакционной способности со щелочью: ДМК < «АрселорМиттал» (гранулир.) < ММК < АМК < «Запорожстаь» < «АрселорМиттал» (отвальный).

Химический состав ШЩВ с СЩП и метасиликатом натрия как щелочными компонентами. Образцы ШЩВ с щелочным компонентом СЩП на основе отвальных шлаков «АрселорМиттал» и ММК существенно отличаются друг от друга по минералогическому составу. Образцы ШЩВ на основе отвального шлака «АрселорМиттал» на 28 и 90 сутки твердения сходны по составу и характеризуются высокой степенью превращения исходных минералов шлаков. По сравнению со шлаками [10] в ШЩВ уменьшилось содержание ранкинита и ларнита, не обнаружены минералы окерманит, бредигит, якобит и микроклин. Вместо сребродольскита $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ зарегистрирована кальциферратная фаза $\text{Ca}_2\text{Fe}_9\text{O}_{13}$. Образцы шлака ММК и ШЩВ на их основе сходны по составу. Присутствуют в незначительных количествах натрий- и гидроксид-содержащие фазы.

Образцы ШЩВ с щелочным компонентом метасиликатом натрия. По сравнению с исходными шлаками [11, 12] в ШЩВ появляются новые кальций-силикатные фазы: хатрурит, деллаит (C_3S), параволластонит и псевдоволластонит (CS); новые железосодержащие, карбонатные и гидроксидсодержащие фазы: гидрокалюмит $\text{Ca}_8\text{Al}_4(\text{OH})_{24}(\text{CO}_3)\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_{1,6}(\text{H}_2\text{O})_8$ и кальцит. Наиболее существенное отличие при обработке шлака «АрселорМиттал» метасиликатом натрия по сравнению со СЩП состоит в том, что в нем заметно больше содержание деллаита и отсутствуют примесные карбонатные и гидроксид-содержащие фазы, а содержание некоторых из них, например, гидрокалюмита – заметно уменьшается. Как и образцы ШЩВ на основе шлака «АрселорМиттал» и СЩП данные ШЩВ характеризуются наибольшей степенью превращения по сравнению с исходными шлаками и, видимо, являются довольно перспективными для получения на их основе цементирующих составов.

Образец ШЩВ на основе метасиликата натрия и отвального доменного шлака ММК по содержанию основных минералов отличается самого шлака ММК, а именно: повышено содержание калицийсиликатных фаз – бредигита,

геленита, ранкинита, псевдоволластонита и кальцио-оливина γ - $\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$ (фаза, присущая только ШЩВ); понижено содержание кварца, окерманита и мусковита. В незначительном количестве в ШЩВ появляется кальцит.

Твердение ШЩВ с СЩП и метасиликатом натрия как щелочными компонентами. Натрий- и карбонат-содержащие фазы ШЩВ (рихтерит $\text{K}_{0,954}(\text{Ca}_{1,02}\text{Na}_{0,98})\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, нортупит $\text{Na}_3\text{Mg}(\text{CO}_3)_2\text{Cl}$, катоит $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$, доусонит $\text{NaAl}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$, стеллерит $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$, гейлюссит $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, гидрокалюмит и $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$) отсутствовали в случае затворения шлаков щелочью, их содержание увеличивается в процессе твердения. В присутствии метасиликата натрия механизм в большей мере проявляется контактно-конденсационный механизм твердения ШЩВ, по крайней мере, в первоначальный период твердения. Содержание образующихся по контактно-конденсационному механизму силикатов кальция можно расположить ряды увеличения в зависимости от использования отвальных доменных шлаков предприятий: $\text{CS} < \text{C}_3\text{S} < \text{C}_2\text{S}$ (ММК) и $\text{CS} < \text{C}_2\text{S} < \text{C}_3\text{S}$ («АрселорМиттал»), причем минералы группы CS отсутствуют при затворении шлака «АрселорМиттал» со щелочным плавом.

Содержание продуктов гидратационного твердения выше для ШЩВ на основе отвального доменного шлака «АрселорМиттал», чем для ШЩВ на основе шлака ММК при использовании обоих щелочных компонентов. Однако во времени суммарное содержание продуктов гидратации уменьшается при использовании шлака «АрселорМиттал», для шлака ММК – противоположная тенденция. Таким образом, отвальные шлаки «АрселорМиттал» и ММК являются перспективными для получения на их основе ШЩВ с щелочными компонентами: СЩП и $\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2$.

Активность ШЩВ. Испытания шлаковых цементов (ШЩ) на прочность при сжатии ($R_{\text{сж}}$) проводились в сроки твердения, сут.: 7, 28, 90 и 240. Используются компоненты затворения шлака: 20 % раствор NaOH , СЩП и $\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2$. В таблице 3 представлены результаты по испытанию активности ШЩ теста. Практически для всех образцов прочность увеличивается во времени за исключением уменьшения $R_{\text{сж}}$ ШЩЦ на основе гранулированного шлака «АрселорМиттал» и компонентов затворения NaOH и СЩП.

Не прослеживается прямой корреляции между количеством гидратированных продуктов твердения, присущих ШЩВ, и прочностью образцов ШЩЦ. Для всех ШЩВ высоки массовые доли алюмосиликатов Ca и Mg , более харак-

терных для продуктов твердения портландцементного клинкера. Для ШЩЦ на основе отвальных шлаков «АрселорМиттал» и ДМК массовый вклад безводных продуктов твердения равен, соответственно: 63,4 % и 92,5 %. Таким образом, активность полученных ШЩЦ обусловлена в основном активацией щелочью, а не протеканием реакций со щелочным компонентом.

Таблица 3 – Активность ($R_{сж.}$) и плотность (ρ) шлаковых вяжущих, изготовленных на основе различных щелочных агентов

Доменный шлак, фракция	$R_{сж.}$, МПа на сутки твердения; ρ , г/см ³			
	7	28	90	240
Агент затворения – 20 % раствор NaOH				
ДМК, средняя проба	4,13; 2,11	6,58; 2,07	10,8; 2,07	–
«АрселорМиттал», гранулир., >10 мм	14,05; 2,17	21,4; 2,15	18,3; 2,17	–
«АрселорМиттал», отвальн., средняя проба	5,46; 2,27	8,87; 2,26	11,7; 2,26	–
«Запорожсталь», >20 мм	4,25; 2,16	6,19; 1,98	9,98; 1,95	–
ММК, 2,5-5,0 мм	4,54; 2,13	7,02; 2,05	9,9; 1,97	–
АМК, >5 мм	4,52; 2,23	7,19; 2,27	9,25; 2,19	–
Агент затворения – СЩП				
ДМК, средняя проба	7,94; 2,03	10,3; 1,95	9,5; 1,82	14,7; 1,77
«АрселорМиттал», гранулир., >10 мм	0,45; 2,15	18,4; 2,12	37,2; 2,11	22,5; 2,01
«АрселорМиттал», отвальн., средняя проба	19,9; 2,37	18,15; 2,4	28,7; 2,23	33,0; 2,2
«Запорожсталь», >20 мм	0,40; 1,92	5,71; 1,87	16,07; 1,92	36,9; 1,69
ММК, 2,5-5,0 мм	1,4; 1,92	15,2; 1,85	25,6; 1,86	35,5; 1,74
АМК, >5 мм	1,81; 2,07	6,33; 2,1	15,54; 1,96	28,9; 1,81
Агент затворения – 42,4 % раствор $Na_2O \cdot nSiO_2$				
ДМК, средняя проба	9,75; 2,15	20,3; 2,19	28,5; 2,12	41,88; 2,1
«АрселорМиттал», гранулир., >10 мм	13,97; 2,08	34,8; 2,15	54,8; 2,14	70,0; 2,1
«АрселорМиттал», отвальн., средняя проба	12,06; 2,44	19,5; 2,15	17,6; 2,36	26,8; 2,4
«Запорожсталь», >20 мм	7,46; 2,04	11,3; 1,98	15,4; 1,96	27,9; 2,0
ММК, 2,5-5,0 мм	10,5; 2,23	17,8; 2,20	22,3; 2,08	42,6; 2,2
АМК, >5 мм	2,88; 2,11	10,7; 2,09	12,9; 2,04	29,5; 2,0

ШЩВ с щелочным компонентом СЩП. Экономическая нецелесообразность использования едких щелочей в качестве активаторов предопределила применение на практике соды, содовых и содово-поташных отходов некоторых отраслей промышленности, а также жидкого стекла [6]. Из таблицы 3 видно, что активность ШЩЦ на СЩП выше, чем при затворении NaOH, что особенно отчетливо проявляется в поздние сроки твердения.

ШЩВ с щелочным компонентом метасиликатом натрия $Na_2O \cdot nSiO_2$ показали наиболее высокие прочностные характеристики при использовании от-

вальных шлаков ДМК и ММК. Для ШЩВ на основе отвальных доменных шлаков ДМК, ММК и АМК активность в поздние сроки твердения при использовании щелочного компонента $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ выше, чем при затворении шлаков СЦП. Обычно длительность периода упрочнения ШЩ бетонов тем больше, чем больше плотность затворяющего раствора [6]. Прогнозируется увеличение $R_{\text{сж}}$ для ШЩЦ на СЦП и метасиликате натрия в отдаленные сроки твердения по сравнению с ШЩЦ на NaOH, так как $\rho_{\text{NaOH}} = 1,175 \text{ г/см}^3 < \rho_{\text{СЦП}} = 1,185 \text{ г/см}^3 < \rho_{\text{метасиликата Na}} = 1,32 \text{ г/см}^3$.

Сравнение активностей ШЩВ на 7 и 240 сутки твердения показывает, что для отвальных доменных шлаков ММК, АМК и «Запорожсталь» более интенсивно временное нарастание $R_{\text{сж}}$ при использовании компонента СЦП. Ранее показано, что СЦП в большей степени, чем $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ обеспечивает реализацию гидратационного механизма твердения ШЩВ. Таким образом, реализация контактно-конденсационного механизма, по крайней мере, в первоначальный период твердения несколько снижает активность ШЩВ.

В настоящее время отсутствуют нормативы по прочности ШЩВ, изготовленных на основе отвальных доменных шлаков, поэтому можно ориентироваться на предел прочности на сжатие ШЩВ, изготовленных на гранулированном доменном шлаке, 30 МПа на 28 сутки твердения [13]. Твердение ШЩВ на отвальных доменных шлаках более длительное, поэтому с указанным нормативом сравнивается $R_{\text{сж}}$ для периодов твердения 240 сут. Для ШЩВ на основе СЦП на 240 сутки твердения наилучшие результаты показали отвальные доменные шлаки «Запорожсталь», «АрселорМиттал» и ММК. При использовании метасиликата натрия наивысшие показатели прочности для ШЩВ на основе отвальных доменных шлаков ДМК, ММК и АМК.

Выводы

Доказана целесообразность использования отвальных доменных шлаков для получения ШЩВ с предварительным исследованием минерального состава и выбором фракций шлаков.

Показано, что по минералогическому составу ШЩВ на основе отвальных доменных шлаков занимают промежуточное место между клинкерными цементами и ШЩВ на основе гранулированных доменных шлаков, основными минералами являются натрий- гидроксид- и карбонатсодержащие фазы и безводные алюмосиликаты Ca и Mg. Роль щелочного компонента заключается в активации минералов шлаков и в реагировании с ними.

Определены основные признаки полученных ШЩВ: принадлежность к щелочно-щелочноземельной системе $R_2O - RO - R_2O_3 - SiO_2$, водосодержание в виде химически связанной и цеолитной воды, наличие аморфного состояния минералов, гидратационно-контактно-конденсационный тип твердения, гидравлическая стойкость. Прогнозируется ряд специальных свойств ШЩВ: длительность нарастания прочности во времени; уплотнение и упрочнение структуры в результате образования карбонатных фаз; стойкость к сульфатной коррозии; жаростойкость, что открывает перспективу получения бетонов целевого назначения на основе ШЩВ с использованием различных шлаков.

Зарегистрирована наивысшая активность ШЩВ на основе фракций отвалных доменных шлаков и СЦП: ММК (2,5-5,0 мм) и «Запорожсталь» (>20 мм). При использовании щелочного агента метасиликата натрия наивысшая активность у ШЩВ на основе фракций отвалных шлаков: ДМК и ММК (2,5-5,0 мм).

Библиографический список

1 Клименко, М. О. Техноэкология / М. О. Клименко, И. И. Залесский. – К. : ВЦ Академия, 2011. – 256 с.

2 Переработка шлаков и безотходная технология в металлургии/ М. И. Панфилов, Я. Ш. Школьник, Н. В. Орининский, В. А. Коломиец и др. – М. : Металлургия, 1987. – 238 с.

3 Уханёва, М. И. Минералогия отвалного доменного шлака и возможности его использования в строительстве / М. И. Уханёва, Э. Б. Хоботова, В. Н. Баумер // Проблемы охраны навкол. природного середовища та екол. безпеки: зб. наук. пр. / УкрНДІЕП. – Х. : «Райдер», 2010. – Вип. XXXII. – С. 217-233.

4 Хоботова, Э. Б. Отвалный доменный шлак как сырьевой компонент вяжущих веществ / Э. Б. Хоботова, Ю. С. Калмыкова // Экология и пром-сть. – 2011. – № 1. – С. 35-40.

5 Хоботова, Э. Б. Аморфная составляющая отвалного доменного шлака ОАО «Запорожсталь» / Э. Б. Хоботова, М. И. Уханева, Ю. С. Калмыкова // Сб. науч. тр. XIX междунар. науч.-техн. конф. «Экологич. и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов». – Х. : УкрВОДГЕО, 2011. – С. 452-457.

6 Шлакощелочные вяжущие и мелкозернистые бетоны на их основе / под общ. ред. В. Д. Глуховского. – Ташкент : Узбекистан, 1980. – 482 с.

7 Калмыкова, Ю. С. Радиационно-химическая оценка отвального доменного шлака ОАО Днепропетровского металлургического комбината / Ю. С. Калмыкова // Сб. науч. тр. XX юбил. (ежегод.) междунар. науч.-техн. конф. «Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов». – Х. : УкрВОДГЕО, 2012. – С. 329-336.

8 Хоботова, Э. Б. Сравнительный анализ химико-минералогического состава отвального и гранулированного доменного шлака / Э. Б. Хоботова, Ю. С. Калмыкова // Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ вогнетривів ім. А. С. Бережного». – Х., 2012. – № 112. – С. 230-237.

9 Хоботова, Э. Б. Химико-экологическое обоснование утилизации доменных шлаков в производстве вяжущих материалов / Э. Б. Хоботова, Ю. С. Калмыкова, М. И. Игнатенко // "Modern trends of Scientific Thought Development": materials digest of the XXIII International Scientific and Practical Conference and the I stage of Research Analytics Championship in medical sciences, pharmaceutical sciences and Earth sciences and the II stage of the Research Analytics Championship in the chemical sciences, 18-23 April 2012, London. – London, 2012. – P. 122-125.

10 Хоботова, Э. Б. Минералогический состав отвального доменного шлака ПАО «Мариупольский металлургический комбинат» / Э. Б. Хоботова, Ю. С. Калмыкова // Наукові праці Донецького національного університету. – Донецьк, 2012. – Вип. 18. – С. 140-146.

11 Хоботова, Э. Б. Использование доменных шлаков в производстве портландцемента. / Э. Б. Хоботова, Ю. С. Калмыкова, Е. А. Федоренко // Экология производства. – 2012. – № 7. – С. 61-66.

12 Хоботова, Э. Б. Использование доменных шлаков в производстве вяжущих веществ / Э. Б. Хоботова, Ю. С. Калмыкова // Екологічний інтелект-2013. Зб. матеріалів доповідей 14-15 травня. Дніпропетровськ, 2013. – С. 108-109.

13 Будівельні матеріали. В'яжуче шлаколужне. Технічні умови: ДСТУ Б В. 2. 7–24-95. – [Чинний від 1996-01-01]. – К. : Держкоммістобудування України, 1995. – 19 с.