

Очистка и переработка отходов

УДК 625.06:504.064:658.567.3

Хоботова Э.Б., докт. хим. наук, профессор, **Калмыкова Ю.С.,**
Беличенко Е.А., Баумер В.Н., канд. хим. наук

Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет
ул. Петровского, 25, 61002 Харьков, Украина, e-mail: chemistry@khadi.kharkov.ua

Отвальные доменные шлаки как техногенное сырье производства шлакощелочных вяжущих

Приведены результаты разработки шлакощелочных вяжущих на основе доменных шлаков. Определены их минералогический, элементный и оксидный составы. Выявлен механизм твердения. Показана гидравлическая стойкость продуктов твердения. Испытания на прочность при сжатии доказали целесообразность использования отвальных доменных шлаков для получения шлакощелочных вяжущих. *Библ. 21, табл. 4.*

Ключевые слова: шлак, вяжущее, минерал, прочность.

Утилизация отвальных доменных шлаков, скапливающихся в отвалах, позволяет решить экологические проблемы промышленных регионов Украины и одновременно расширяет сырьевую базу производства строительных материалов — шлакощелочных вяжущих (ШЩВ), которые по условиям твердения и водостойкости продукта являются гидравлическими и получают в результате затворения молотого гранулированного шлака растворами соединений щелочных металлов либо совместного помола шлака с малогигроскопичными щелочными компонентами. Сырьевая база производства шлакощелочных бетонов практически неограничена за счет использования шлаков различных технологических процессов черной и цветной металлургии: доменных, электротермофосфорных, мартеновских, конверторных, алюмотермического производства и др. [1].

Однако до сих пор немногочислены научные данные, касающиеся использования отвальных доменных шлаков в производстве ШЩВ. Уровень грануляции доменных шлаков составляет около 55 % [2]. Учитывая дефицит гранулированных шлаков, с целью экономии послед-

них возможно реализовать в производстве ШЩВ те шлаки, которые в настоящее время не используются в цементной промышленности. Это позволит изготовить миллионы тонн ШЩВ. Целесообразность утилизации отвальных доменных шлаков в производстве ШЩВ может быть доказана при исследовании химических и минералогических свойств шлаков и полученных образцов ШЩВ.

Цель работы — обеспечение экологической безопасности и расширение сырьевой базы производства вяжущих веществ за счет применения продуктов техногенного происхождения, обоснование сырьевой ценности отвальных доменных шлаков металлургических предприятий Украины для производства ШЩВ.

Задачи работы: обоснование утилизации отвальных доменных шлаков и побочного продукта производства содощелочного плава (СЩП) в производстве ШЩВ; определение элементного, оксидного и минералогического составов ШЩВ; выявление природы физико-химических взаимодействий в системе «шлак — вода — щелочной агент»; проведение сравнительного анализа активности ШЩВ, полученных при использова-

нии различных шлаков, варьировании природы щелочного компонента и изменении режимов твердения; ограничение перечня отвальных доменных шлаков, наиболее пригодных для производства ШЩВ.

В работе использованы отвальные доменные шлаки ОАО «Днепровский металлургический комбинат им. Ф.Э.Дзержинского» (ДМК), ОАО «Запорожсталь», ПАО «Мариупольский металлургический комбинат им. Ильича» (ММК), ПАО «Алчевский металлургический комбинат» (АМК), ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог» («АрселорМиттал»). В последнем случае, кроме отвального доменного шлака, исследован гранулированный доменный шлак. Составы шлаков изучены ранее [3, 4]. Отвальные шлаки содержат достаточное количество аморфизированных веществ [5, 6], чтобы рассматриваться в качестве сырьевых компонентов производства ШЩВ.

Экспериментальные методы исследования

Представительские пробы доменных шлаков отбирались в соответствии с правилами, изложенными в рекомендациях [7]. Рассеивание на гранулометрические фракции проводилось с помощью набора сит.

В работе использованы физико-химические методы исследования: рентгенофазовый анализ и электронно-зондовый микроанализ. Минералогический состав ШЩВ определен с помощью рентгенофазового анализа. Измельченные образцы ШЩВ (0,5 см³) помещали в стеклянную кювету с рабочим объемом 2 × 1 × 0,5 мм для регистрации дифрактограмм. Полнопрофильные дифрактограммы измерены в интервале углов $5 < 2\theta < 100^\circ$ с шагом 0,02° и временем накопления 60 с.

Первичный поиск фаз, выполненный по картотеке PDF-1 [8], выявил фазы, дающие близкие дифракционные картины. Результаты поиска подтверждены расчетами по методу Ритвельда с использованием программы FullProf [9]. Уточнены параметры решетки и профилей рентгеновских линий. Для учета инструментальной функции профиля использована рентгенограмма гексаборида лантана.

Химический элементный и оксидный составы ШЩВ определены методом электронно-зондового микроанализа (EPMA) на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LV с системой микрорентгеновского анализа INCA.

Используемые отвальные доменные шлаки измельчали на шаровой мельнице до удельной поверхности $S_{уд} = 2700\text{--}4950 \text{ см}^2/\text{г}$. Для затворения использовали воду, 20 %-й раствор

NaOH и СЩП, представляющий собой водный раствор, содержащий Na₂CO₃ — 33,7 и NaOH — 0,71 % (мас.). Количественные показатели процесса затворения отвальных доменных шлаков металлургических комбинатов различными агентами приведены в табл.1.

Таблица 1. Показатели процесса затворения

Показатель	ДМК	«Арселор-Миттал»*	«Запорож-сталь»	ММК	АМК
Компонент затворения — вода					
Водно-вяжущее соотношение	0,25	0,24	0,25	0,25	0,26
Щелочной компонент затворения — 20 %-й раствор NaOH ($\rho = 1,175 \text{ г}/\text{см}^3$)					
NaOH, % (мас.):					
от массы шлака	6,11	6,58	7,29	6,58	7,05
от массы сухого вещества Na ₂ O	4,74	5,10	5,65	5,10	5,46
Водно-вяжущее соотношение	0,31	0,33	0,36	0,33	0,35
Щелочной компонент затворения — СЩП ($\rho = 1,185 \text{ г}/\text{см}^3$)					
Водно-вяжущее соотношение	0,31	0,33	0,37	0,33	0,36

* Одинаковые значения для гранулированных и отвальных шлаков.

Количество NaOH отвечает рекомендуемому для ШЩВ интервалу 5–15 % от массы шлака [10]. Плотность растворов щелочных компонентов соответствует оптимальному интервалу $\rho = 1,15\text{--}1,20 \text{ г}/\text{см}^3$ [10]. Определение консистенции вяжущего теста проводили методом расплыва стандартного конуса на вибростоле. Длительность вибрации 20 с. После ее окончания измеряли диаметр основания конуса в двух взаимно перпендикулярных направлениях. При отклонении диаметра конуса от установленного 170 ± 5 мм варьировали количество раствора в вяжущем тесте. Растворо-шлаковое соотношение, полученное при достижении расплыва конуса 170 ± 5 мм, использовали при дальнейших испытаниях [11].

Из вяжущего теста формовали кубики размером 2 × 2 × 2 см и уплотняли на лабораторном вибростоле с частотой 3000 колебаний/мин. Твердение проводили в камере тепловлажностной обработки в интервале температур 80–85 °С. 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.

Характеристики доменных шлаков, используемых для получения ШЩВ

В работах [12, 13] показано, что основными качественными и количественными критериями практической утилизации отвальных до-

менных шлаков в производстве вяжущих материалов являются соотношение оксидов главных элементов, соответствие модульной классификации и величинам коэффициентов качества и насыщения, наличие гидравлически активных минералов, радиационная безопасность получаемого продукта. Согласно этому, были выбраны доменные шлаки и их отдельные фракции, которые можно считать перспективными для получения ШЩВ: отвалы доменные шлаки ДМК и «АрселорМиттал» без рассеивания на фракции, а также гранулометрические фракции, мм: «Запорожсталь» > 20; ММК – 2,5–5,0; АМК > 5; «АрселорМиттал» > 10 (гранулированный шлак). Основные количественные показатели состава доменных шлаков, влияющие на их выбор в качестве компонента ШЩВ, и рекомендуемые интервалы значений показателей приведены в табл.2. Наиболее целесообразно использовать основные шлаки при величине модуля основности $M_o > 1$ [10]. В этом случае независимо от условий твердения ШЩВ может использоваться щелочной компонент любой группы: NaOH (I группа), СЩП (II группа). Все выбранные шлаки и фракции соответствуют этому критерию.

Согласно модулю активности (M_a), образцы шлаков относятся к активным. По соотношению оксидов CaO/SiO₂ практически во всех шлаках превышен рекомендуемый интервал 0,5–2,0 за исключением средней пробы шлака ДМК и фракции > 20 мм «Запорожсталь». Однако при использовании средних проб шлаков ММК и «Запорожсталь» величина данного оксидного соотношения несколько уменьшается. При этом значения M_a и M_o не выходят за пределы рекомендуемых оптимумов. Таким образом, согласно данным показателям для получения ШЩВ, возможно использовать отвалы доменных шлаков ММК и «Запорожсталь» без рассеивания на фракции.

Отношение оксидов глинозема шлака к оксиду натрия щелочного компонента – менее единицы, что обеспечивает максимальную активность цемента и свидетельствует о достаточном количестве щелочи для полной гидратации и взаимодействия с амфотерными оксидами: Al₂O₃ и Fe₂O₃ (Fe₂O₃ отсутствует в гранулированном доменном шлаке «АрселорМиттал»). Данное отношение приведено для указанных фракций шлаков. Все шлаки отличаются достаточно высоким содержанием гидравлически активных минералов: бредигита, окерманита, псевдоволластонита.

**Химический состав
шлакощелочных вяжущих**

Практически отсутствуют количественные характеристики ШЩВ. Приведенный в табл.2,3 модуль активности M_a [10] характеризует водостойкость чистых щелочных вяжущих, описываемых системой оксидов R₂O – Al₂O₃ – SiO₂. Поэтому несоответствие полученных ШЩВ критерию $M_a = 0,50–0,85$ не является критичным. Для подтверждения взаимодействия минералов шлаков с агентами затворения (вода и

Таблица 2. Фракции доменных шлаков, используемых для получения шлакощелочных вяжущих

Металлургический комбинат, фракция, мм	CaO/SiO ₂ = 0,5–2,0 [10]	$M_a =$ Al ₂ O ₃ /SiO ₂ = 0,1–0,6 [10]	M_o	Al ₂ O ₃ /Na ₂ O (Na ₂ O щелочного компонента)	Минералы, % (мас.)
ДМК, ср.пр.*	1,79	0,12	1,69	3,79/4,74 = 0,80	28,5
«АрселорМиттал», гранулированный, > 10 мм/ср.пр.	3,67	0,15	4,07/5,1	2,95/5,1 = 0,58	9,5
«АрселорМиттал», отвалный, ср.пр.	3,14	0,12	1,33	1,91/5,1 = 0,37	43,6
«Запорожсталь», > 20 мм/ср.пр.	2,17/1,96	0,11/0,14	1,99/1,68	2,08/5,65 = 0,37	42,0
ММК, 2,5–5,0 мм/ср.пр.	3,19/2,23	0,19/0,12	2,75/2,14	3,18/5,1 = 0,62	33,7
АМК, > 5 мм/ср.пр.	3,09	0,15	3,93/2,33	3,05/5,46 = 0,56	43,1

* Средняя проба.

Таблица 3. Характеристики шлакощелочных вяжущих

Металлургический комбинат, фракция, мм	$M_a = Al_2O_3/SiO_2 =$ 0,50–0,85 [10] при твердении		$R_{сж}$ (МПа) при воздушно-сухом твердении в 20 %-м NaOH/в СЩП		
	в 20 %-м NaOH	в воде	через 7 сут	через 28 сут	через 90 сут
ДМК, ср.пр.*	0,13	–	4,13/7,94	6,58/10,34	10,8/9,5
«АрселорМиттал», гранулированный, > 10 мм/ср.пр.	0,15	0,165	14,05/0,45	21,39/18,35	18,25/37,16
«АрселорМиттал», отвалный, ср.пр.	0,057	0,06	5,46/19,9	8,87/18,15	11,72/28,68
«Запорожсталь», > 20 мм/ср.пр.	0,13	0,13	4,25/0,4	6,16/5,71	9,98/16,07
ММК, 2,5–5,0 мм/ср.пр.	0,14	–	4,54/1,40	7,02/15,19	9,9/25,58
АМК, > 5 мм/ср.пр.	0,13	0,12	4,52/1,81	7,19/6,32	9,25/15,54

Таблица 4. Результаты рентгенофазового анализа образцов шлаковых вяжущих

Фаза	Образец шлака, агент затворения, сутки твердения					
	ДМК	«АрселорМитал» (гранулированный)	«АрселорМитал» (отвальный)	Запорож-сталь	ММК	АМК
	NaOH, 90	NaOH, 90 / H ₂ O, 90	NaOH, 90 / H ₂ O, 90	NaOH, 90 / H ₂ O, 90	NaOH, 90 / NaOH, 28	NaOH, 90 / NaOH, 28 / H ₂ O, 90
1	2	3/4	5/6	7/8	9/10	11/12/13
Геленит Ca ₂ Al(Al,Si) ₂ O ₇	35,0	4,2/7,2	0/1,5	17,8/30,7	30,5/37,5	29,7/24,5/27,0
Псевдоволластонит CaSiO ₃	15,0	3,1/3,9	0/0	9,7/10,0	12,1/12,0	11,9/11,2/11,5
Ранкиннит Ca ₃ Si ₂ O ₇	14,2	7,3/6,0	10,3/10,0	22,9/22,5	12,4/11,4	16,7/10,9/16,4
Бредигит Ca ₁₄ Mg ₂ (SiO ₄) ₈	19,3	5,2/9,6	16,0/2,8	3,6/4,1	15,1/9,2	7,4/6,7/10,7
Окерманит Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	9,1	6,8/6,3		10,1/7,6	6,7/6,6	9,0/9,1/11,2
*Кальцит CaCO ₃	7,5	7,5/8,4	0/7,7			
*Микроклин KAlSi ₃ O ₈				8,6/8,5	2,1/4,2	2,1/11,5/7,3
Галит NaCl						
Ларнит β-Ca ₂ (SiO ₄)			10,1/16,1			
Кварц SiO ₂				1,2/2,8	0,27/3,0	
*Киллалаит Ca _{6,43} Si ₄ O ₁₆ H _{3,17}				12,1/7,2	9,0/11,0	7,1/11,9/5,3
Хайбонит Al ₆ CaFe ₆ O ₁₉				5,0/1,6		1,5/0/1,2
*Донпикорит (Mn,Mg)MgSi ₂ O ₆				2,8/0		
*Доломит Ca(Ca _{0,13} Mg _{0,87})(CO ₃) ₂				5,2/2,8	0,8/1,2	1,8/0/2,1
*Жисмондин CaAl ₂ Si ₂ O ₈ (H ₂ O) ₄				0/2,2		
*Пирсонит CaNa ₂ (CO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂					9,5/2,2	8,9/5,8/0
*Мусковит**					1,6/1,7	1,4/3,7/1,8
Кварц SiO ₂						
*Продукты твердения ШЩВ	7,5	10,6 без NaCl (14,7)/11,3 (16,6)	36,6/35,5	29,7/20,7	23,0/20,3	23,7/37,5/22,2
Алюмосиликаты Ca, Mg и др.	92,5	85,3/83,4	63,4/64,5	70,3/79,3	77,0/79,7	76,3/62,5/77,8

Примечание. Содержание фаз (%) для колонки 3/4: Параволластонит CaSiO₃ — 5,3/5,9; *Девитрит Na₂Ca₃Si₆O₁₆ — 3,1/2,9; α-Ca₂(SiO₄) — 0/1,3; для колонки 5/6: Хатрурит Ca₃SiO₅ — 11,1/10,6; *Гидроандратит Ca₃Fe₂Si_{1,15}O_{4,6}(OH)_{7,4} — 13,2/0; *Ca₄Al₂(OH)₁₂(CO₃)(H₂O)₅ — 21,0/0; Клиноэнстатит MgSiO₃ — 8,1/7,7; Гематит Fe₂O₃ — 3,9/2,0; *Фошагит Ca₄(Si₃O₉)(OH)₂ — 2,4/0; Ca₂Fe₉O₁₃ — 2,5/5,1; Ca₂Fe₂₂O₃₃ — 1,2/0; *Деллант — Ca₆(Si₂O₇)(SiO₄)(OH)₂ — 0/15,9; Ca₃Al₂O₆ — 0/3,2; *Рихтерит K_{0,954}(Ca_{1,02}Na_{0,98})Mg₅Si₈O₂₂(OH)₂ — 0/8,1; Майенит (CaO)₁₂(Al₂O₃)₇ — 0/0,6; *Фторопаофиллит KCa₄Si₈O₂₀F(H₂O)₈ — 0/2,0; Сребродольскит Ca₂Fe₂O₅ — 0/4,8; *Везувианит Ca_{19,06}(Al_{8,82}Mg_{2,71}Fe_{1,45}Ti_{0,16})(SiO₄)₁₀(Si₂O₇)₄O(OH)((OH)_{6,56}F_{1,44}) — 0/1,8; для колонки 7/8: *Ca₄Al₂(OH)₁₂(CO₃)(H₂O)₅ — 1,0/0; для колонки 11/12/13: Ca₃Al₂O₆ — 2,4/1,1/5,7; *Пектолит HNaCa₂(Si₃O₉) — 0/3,5/0. * Перед названием фаз — минерал относится к группе продуктов твердения ШЩВ. ** Мусковит — K_{0,94}Na_{0,06}Al_{1,83}Fe_{0,17}Mg_{0,03}(Al_{0,91}Si_{3,09}O₁₀)(OH)_{1,65}O_{0,12}F_{0,23}.

20 %-й раствор NaOH) с образованием водостойких продуктов твердения определен минералогический состав полученных образцов шлаковых вяжущих (ШВ) (табл.4). Ввиду большого числа фаз в каждом образце их микроструктурные характеристики не определены. Далее рассмотрены особенности минералогического состава образцов ШВ в зависимости от вида используемого доменного шлака.

Образец ШЩВ на основе шлака ДМК представлен в единственном экземпляре при затворении шлака 20 %-м раствором NaOH. Он содержит минералы, типичные для доменных шлаков. Если учесть низкую степень кристаллизации продуктов твердения, можно допустить присутствие новообразований в аморф-

ном состоянии. По сравнению с исходным шлаком [14] в ШЩВ повышено содержание геленита, ранкинита, окерманита и бредигита, что свидетельствует о переходе соединений из аморфного состояния в кристаллическое.

Образцы ШВ на основе гранулированного шлака «АрселорМиттал» содержат привнесенный хлорид натрия. По сравнению с исходным шлаком [15] в ШВ повышено содержание псевдоволластонита. В образцах ШВ наблюдается образование цементных фаз, к которым относятся ларнит, α-Ca₂(SiO₄) и параволластонит. Наличие натрийсодержащей фазы девитрита в обоих образцах ШВ свидетельствует об участии в его образовании щелочного агента.

Образцы ШВ на основе отвалного шлака «АрселорМиттал» дают наименее интенсивные рентгенограммы, что свидетельствует о низкой степени кристаллизации минералов. Из аморфного состояния в кристаллическое переходит бредигит, содержание которого в ШВ увеличивается по сравнению с исходным шлаком [16]. Отсутствуют исходные минералы шлака псевдоволластонит и окерманит, понижено содержание геленита и ранкинита. Образцы ШВ характеризуются наибольшей степенью превращений по сравнению с исходным шлаком. В зависимости от природы агента затворения зарегистрированы новые фазы: цементные, гидроксид- и натрийсодержащие, причем последние отсутствуют при использовании щелочного агента. Вследствие значительного содержания железа в отвальном доменном шлаке «АрселорМиттал» наблюдается образование гематита и кальцийферратных соединений, также образуются фазы с высоким содержанием кальция: ларнит, хатрурит, фошагит и деллаит. Данный шлак является перспективным для получения цементных фаз.

Образцы ШВ на основе шлаков «Запорожсталь», ММК и АМК сходны. Обнаружены исходные шлаковые минералы, что свидетельствует о необходимости продления твердения. Часть минералов переходит из аморфного состояния, поэтому в ШВ повышены массовые доли минералов окерманита и ранкинита (шлак «Запорожсталь» [17]), бредигита и псевдоволластонита (шлак ММК [18]), ранкинита и бредигита (шлак АМК [19]). В образцах ШВ найдены минералы, являющиеся продуктами гидратационного твердения: во всех образцах ШВ обнаружен киллалаит, содержание которого больше в образцах, приготовленных с использованием щелочи; 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. В незначительных количествах присутствует мусковит как продукт твердения различных ШЩВ, зарегистрированный ранее [10].

Таким образом, состав новообразований, возникающих при взаимодействии соединений отвалных доменных шлаков с водой и щелочным раствором и определяющих свойства отвердевшего цементного камня, представлен натрийсодержащими фазами, минералами — продуктами гидратационного твердения, карбонатными фазами и алюмосиликатами Са и Mg. Многие из обнаруженных минералов ранее не были зарегистрированы при твердении ШЩВ.

Согласно [10], твердение шлакоцементных комбинаций приводит к образованию низкоосновных гидросиликатов кальция группы CSH, низкоосновных кальциевых силикатов тоберморитовой группы, гидрогранатов, гидроалюмосиликатов натрия (при использовании соды и натриевого жидкого стекла) и карбонатов Са и Mg. Подобные образования не зарегистрированы в полученных образцах ШВ за исключением доншикорита, микроклина, деллаита как конечного продукта гидратации тоберморита и карбонатных фаз. Карбонаты, представленные кальцитом, доломитом, пирсонитом и $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5$, скорее всего являются продуктами перерождения части гидросиликатных новообразований под действием углекислого газа, что приводит к уплотнению структуры и повышению прочности отвердевшего материала.

Соотношение между продуктами твердения, характерными для ШЩВ (натрийсодержащие фазы, продукты гидратационного твердения, карбонаты, доншикорит и микроклин), и безводными алюмосиликатами Са и Mg, характерными для портландцементного клинкера, приведенное в последней строке табл.4 свидетельствует о сложном контактно-конденсационно-гидратационном механизме твердения ШЩВ.

Образование безводных алюмосиликатов Са и Mg является результатом контактно-конденсационного взаимодействия диспергированных частиц шлаков, состоящих из дегидратированных минералов, что возможно при достаточной степени аморфизации вещества. Наряду со способностью к контактному твердению подобные смеси проявляют склонность к гидратационному твердению. Щелочной агент при этом выполняет две роли: реагирование с минералами шлаков и их активация. Наименьшую активность в процессах затворения проявил отвалный шлак ДМК. Продукты твердения ШЩВ на 92,5 % состоят из алюмосиликатов Са и Mg. Присутствие минералов гидратационного твердения (гидроандрадит, фошапит, киллалаит, доншикорит, везувианит, деллаит, жисмондин, фторапофиллит, $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5$) и отсутствие натрийсодержащих минералов свидетельствует только об активации исходных соединений шлаков щелочью, что характерно для отвалных доменных шлаков «Запорожсталь» и «АрселорМиттал». В последнем случае массовая доля продуктов гидратационного твердения и карбонатов наибольшая из всех шлаков — 36,6 %. Реагирование со щелочью приводит к образованию натрийсодержащих минералов: девитрита, пирсонита, мусковита, пектолита. Некоторые из перечисленных соединений образовались при использовании шлаков: гранулированного «АрселорМиттал» и

отвального ММК. Для гранулированного шлака «АрселорМиттал» приведено содержание фаз твердения без учета привнесенного NaCl.

Шлак АМК активизируется щелочью и взаимодействует с ней. Наибольший выход продуктов твердения ШЩВ наблюдался на 28 сутки — 37,5 %. Для данного ШЩВ зарегистрированы фазовые превращения гидроалюмосиликатов Са, Na и К в безводные, протекающие во времени, что приводит к повышению жаростойкости ШЩЦ. При более длительном твердении уменьшаются массовые доли киллалаита, мусковита и пектолита. Суммарное содержание указанных гидроалюмосиликатов на 28 сутки — 26 %, на 90 сутки — 19,8 %.

Определенный вклад в протекание реакций взаимопревращения минералов шлаков вносит гидравлическая активность изначальных минералов шлаков (см. табл.2). Она высока у отвальных шлаков «АрселорМиттал», АМК, «Запорожсталь» и ММК. В последнем случае, по данным петрографических исследований [20], доля гидравлически активных минералов колеблется в интервале 58–72 %.

Выводы

Доказана целесообразность использования отвальных доменных шлаков для получения ШЩВ, что значительно расширяет сырьевую базу производства ШЩВ и их номенклатуру.

Показано, что по минералогическому составу ШЩВ на основе отвальных доменных шлаков занимают промежуточное место между портландцементами и ШЩВ на основе гранулированных доменных шлаков; основными минералами являются натрийсодержащие фазы, продукты гидратационного твердения, карбонаты и безводные алюмосиликаты Са и Mg. Прогнозируются такие свойства ШЩВ: длительность нарастания прочности во времени; уплотнение и упрочнение структуры в результате образования карбонатных фаз; жаростойкость как следствие фазового превращения гидратированных соединений в безводные.

Определены основные признаки полученных ШЩВ: щелочно-щелочноземельная система $R_2O - RO - R_2O_3 - SiO_2$; водосодержание в виде химически связанной воды и цеолитной воды (минерал жисмондин); наличие аморфного состояния минералов, гидратационно-контактно-конденсационный тип твердения; гидравлическая стойкость. Роль щелочного агента заключается в активации минералов шлаков и в меньшей степени в реагировании с ними.

Список литературы

1. Глуховский В.Д., Кривенко П.В., Румына Г.В., Герасимчук В.Л. Производство бетонов и конструкций на основе шлакощелочных вяжущих. — Киев : Будивельник, 1988. — 144 с.
2. Конченко Е.В. Индивидуальное задание на тему «Обзор и анализ различных способов переработки доменного шлака». — <http://www.masters.donntu.edu.ua/2005/fizmet/konchenko/ind/index.htm>
3. Уханева М.И., Хоботова Э.Б., Баумер В.Н. Минералогия отвального доменного шлака и возможности его использования в строительстве // Проблемы охраны навколишнього природного середовища та екологічної безпеки : Зб. наук. пр. / Укр.наук.-дослід. ін-т еколог. пробл. — Харьков : Райдер, 2010. — Вып. 32. — С. 217–233.
4. Хоботова Э.Б., Калмыкова Ю.С. Отвальный доменный шлак как сырьевой компонент вяжущих веществ // Екологія і пром-сть. — 2011. — № 1. — С. 35-40.
5. Хоботова Э.Б., Уханева М.И., Калмыкова Ю.С. Аморфная составляющая отвального доменного шлака ОАО «Запорожсталь» // Сб. науч. тр. XIX Междунар. науч.-техн. конф. «Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов». — Харьков : УкрВОДГЕО, 2011. — С. 452–457.
6. Хоботова Э.Б., Уханёва М.И., Баумер В.Н., Калмыкова Ю.С. Исследование радиоактивных свойств доменного шлака // Наук. пр. ДонНТУ. Сер. Хімія і хім. технологія. — Донецьк, 2009. — Вып. 13. — С. 118–127.
7. Радиационно-гигиеническая оценка строительных материалов, используемых в гражданском строительстве УССР. — Киев, 1987. — 21 с.
8. JCPDS PDF-1 File [Electronic resource] // ICDD : The International Centre for Diffraction Data, release 1994. PA, USA. — Acces mode : <http://www.icdd.com/>. — Title screen.
9. Juan Rodriguez-Carvajal. FullProf. 98 and WinPLOTR New Windows 95/NT Applications for Diffraction [Electronic resource] / Juan Rodriguez-Carvajal, Thierry Roisnel // Extended software/methods development : International Union of Crystallography : Newsletter No. 20, Summer 1998. — P. 35–36. — Acces mode : http://www.fkf.mpg.de/xray/CPD_Newsletter/cpd20.pdf/ — Title screen.
10. Шлакощелочные вяжущие и мелкозернистые бетоны на их основе / Под общ. ред. В.Д. Глуховского. — Ташкент : Узбекистан, 1980. — 482 с.
11. ДСТУ Б В.2.7–24–95. Будівельні матеріали. В'яжуче шлаколужне. Технічні умови. — Введ. 01.01.96. — Київ : Держкоммістобудування України, 1995. — 19 с.

12. Хоботова Э.Б., Калмыкова Ю.С., Федоренко Е.А. Использование доменных шлаков в производстве портландцемента // Экология производства. — 2012. — № 7. — С. 61–66.
13. Hobotova E.B., Kalmykova Ju.S., Ignatenko M.I. Chemical and ecological justification recycling blast furnace slag in the production of binders // «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 Apr. 2012, London. — London, 2012. — P. 122–125.
14. Калмыкова Ю.С. Радиационно-химическая оценка отвального доменного шлака ОАО Днепропетровского металлургического комбината // Сб. науч. тр. XX Юбил. (ежегод.) междунар. науч.-техн. конф. «Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов». — Харьков : УкрВОДГЕО, 2012. — С. 329–336.
15. Хоботова Э.Б., Калмыкова Ю.С. Сравнительный анализ химко-минералогического состава отвального и гранулированного доменного шлака // Сб. науч. пр. ПАТ «УКРНДІ вогнетривів ім. А.С. Бережного». — Харків, 2012. — № 112. — С. 230–237.
16. Хоботова Э.Б., Калмыкова Ю.С. Эколого-химическое обоснование утилизации отвальных доменных шлаков в производстве вяжущих материалов // Экологическая химия. — 2012. — Т. 21. — С. 27–36.
17. Хоботова Э.Б., Уханьова М.І., Калмыкова Ю.С. Дослідження радіаційно-хімічних властивостей відвального доменного шлаку // Экология и промышленность. — 2009. — № 3. — С. 49–55.
18. Хоботова Э.Б., Калмыкова Ю.С. Минералогический состав отвального доменного шлака ПАО «Мариупольский металлургический комбинат» // Наукові праці Донецького національного університету. — 2012. — Вип. 18. — С. 140–146.
19. Калмыкова Ю.С. Химико-минералогическое обоснование использования отвального доменного шлака Алчевского металлургического комбината в производстве строительных материалов // Материалы VI Междунар. науч.-практ. конф. при участии молодых ученых «Эколого-правовые и экономические аспекты экологической безопасности регионов». — Харьков : Харьк. автомоб.-дорож. ун-т, 2011. — С. 210–213.
20. Калмыкова Ю.С. Перспективы использования отвальных доменных шлаков как компонентов вяжущих веществ // Сб. науч. тр. XVIII Междунар. науч.-техн. конф. «Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов». — Харьков : УкрВОДГЕО, 2010. — С. 99–106.
21. Будников П.П., Значко-Яворский И.Л. Гранулированные доменные шлаки и шлаковые цементы. — М. : Промстройиздат, 1953. — 223 с.

Поступила в редакцию 07.02.13

Хоботова Є.Б. докт. хім. наук, професор, **Калмыкова Ю.С.** аспірант,
Беліченко О.А., аспірант, **Баумер В.М.** канд. хім. наук

Харківський національний автомобільно-дорожній університет
вул. Петровського, 25, к. 229, 61002 Харків, e-mail: chemistry@khadi.kharkov.ua

Відвальні доменні шлаки як техногенна сировина виробництва шлаколузних в'язучих

Наведено результати розробки шлаколузних в'язучих на основі доменних шлаків. Визначено їх мінералогічний, елементний та оксидний склад. Виявлено механізм твердіння. Показано гідравлічну стійкість продуктів твердіння. Випробування на міцність при стисканні довели доцільність використання відвальних доменних шлаків для отримання шлаколузних в'язучих. *Бібл. 21, табл. 4.*

Ключові слова: шлак, в'язуче, мінерал, міцність.

Khobotova E.B., Doctor of Chemical Science, Professor,
Kalmykova Yu.S., PhD Student, **Belichenko H.A.**, PhD Student,
Baumer V.N., Candidate of Chemical Science

Kharkov National Automobile and Highway University

25, Petrovsky Str., 61002 Kharkov, Ukraine, e-mail: chemistry@khadi.kharkov.ua

Dumping Blast Furnace Slags as Technogenic Raw Materials of Slag-Alkaline Binders Production

The results of development of slag-alkaline binders (SAB) based on blast furnace slags are presented. The mineralogical, elemental and oxide compositions of SAB are determined. The mechanism of hardening is revealed, the hydraulic resistance of hardening products is shown. Tests for compressive strength proved the feasibility of blast furnace slag using for SAB production. *Bibl. 21, Table 4.*

Key words: slag, binder, mineral, strength.

References

1. Gluhovskij V.D., Krivenko P.V., Rumyna G.V., Gerasimchuk V.L. (1988). Production of concrete and structures based slag-alkaline. — Kiev : Budivel'nik, 144 p. (Rus.)
2. Konchenko Ye.V. Individual'noe zadanie na temu: «Review and analysis of the various ways of processing blast furnace slag». — <http://www.masters.donntu.edu.ua/2005/fizmet/konchenko/ind/index.htm>. — Nazvanie s jekrana. (Rus.)
3. Uhanova M.I., Khobotova E.B., Baumer V.N. (2010). Mineralogy dump blast furnace slag and the possibility of its use in the construction. Problemi ohoroni navkolysnogo prirodnoho seredovishha ta ekoljgichnoi bezpeky : Zbirnyk naukovykh prac / Ukrainskiy naukovo-doslidniy Institut Ekologichnikh problem. — Kharkov : Rajder, Vip. 32, pp. 217–233. (Rus.)
4. Khobotova E.B., Kalmykova Ju.S. (2011). Depleted blast furnace slag as a raw material component binders. *Ekologija i promislolist'*, (1), pp. 35–40. (Rus.)
5. Khobotova E.B., Uhanjova M.I., Kalmykova Yu.S. (2011). Amorphous component of blast furnace slag dump «Zaporizhstal» // Sbornik nauchnykh trudov XIX Mezhdunarodnoj nauchno-tehnicheskoy konferencii «Ekologicheskaja i tehnogennaja bezopasnost'. Ohrana vodnogo i vozdušnogo bassejnov. Utilizacija othodov». — Kharkov : Ukrainskiy gosudarstvennyy nauchno-issledovatel'skiy institut problem vodospabzheniya, vodootvedeniya i okhrany okruzhayushchey prirodnoy sredy (UkrVODGEO), pp. 452–457. (Rus.)
6. Khobotova E.B., Uhanjova M.I., Baumer V.N., Kalmykova Ju.S. (2009). The study of the radioactive properties of blast furnace slag // Naukivi praci Donetskogo natsionalnogo tekhnicheskogo universitetu. Seria Himija i himicheskaja tehnologija. — Donetsk, Vip. 13, pp. 118–127. (Rus.)
7. Radiation-hygienic assessment of building materials used in civil engineering USSR. — Kiev, 1987, 21 p. (Rus.)
8. JCPDS PDF-1 File [Electronic resource] // ICDD : The International Centre for Diffraction Data, release 1994. PA, USA. — Acces mode : <http://www.icdd.com/>. — Title screen.
9. Juan Rodriguez-Carvajal. FullProf. 98 and WinPLOTR New Windows 95/NT Applications for Diffraction [Electronic resource] / Juan Rodriguez-Carvajal, Thierry Roisnel // Extended software/methods development : International Union of Crystallography : Newsletter No. 20, Summer 1998. — P. 35–36. — Acces mode : http://www.fkf.mpg.de/xray/CPD_Newsletter/cpd20.pdf. — Title screen.
10. Slage-alkaline binders and fine concrete based on them /Ed. V.D.Gluhovskoy. — Tashkent : Uzbekistan, 1980, 482 p. (Rus.)
11. DSTU B V. 2. 7–24–95. Budivelni materiali. V'yazhuche shlakoluzhne. Tehnichni minds: — [Chinnij vid 1996-01-01]. — Kiev : Derzhkommitobuduvannja Ukraine, 1995. — 19 p. (Ukr.). — Acces mode : <http://document.ua/vjazhuche-shlakoluzhne-tehnichni-umovi-nor16996.html>. — Title screen.
12. Khobotova E.B., Kalmykova Yu.S., Fedorenko E.A. (2012). The use of blast furnace slag in the production of Portland cement. *Ekologija proizvodstva*, (7), pp. 61–66. (Rus.)
13. Khobotova Je.B., Kalmykova Ju.S., Ignatenko M.I. (2012). Chemical and ecological justification recycling blast furnace slag in the production of binders // 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, London, 18–23 Apr., 2012, pp. 122–125.
14. Kalmykova Yu.S. (2012). Radiation-chemical evaluation of blast furnace slag dump Dnieper Metallurgical Plant // Sbornik nauchnykh trudov XX jubilejnoj Mezhdunarodnoj nauchno-tehnicheskoy konferencii «Ekologicheskaja i tehnogennaja bezopasnost'. Ohrana vodnogo i vozdušnogo

- bassejnov. — Kharkov : UkrVODGEO, pp. 329–336. (Rus.)
15. Khabotova E.B., Kalmykova Yu.S. (2012). Comparative analysis of Khimki and mineralogical composition of dumping and granulated blast furnace slag // Zbirnyk naukovykh prac Publichnogo aktsionernogo tovaristva «Ukrainskogo naukovo-doslidogo institutu vognetriviv imeni A.S. Berezhnogo». — Kharkov, (112), pp. 230–237. (Rus.)
 16. Khabotova E.B., Kalmykova Yu.S. (2012). Ecological and chemical waste dump study of blast furnace slag in the production of binders. *Ekologicheskaja himija*, 21, pp. 27–36. (Rus.)
 17. Khabotova E.B., Ukhanova M.I., Kalmikova Yu.S. (2009). Doslidzhennya radiatsiyno-himichnih vlastivostey vidvalnogo blast furnace slag. *Ekologija i promyshlennost'*, (3), pp. 49–55. (Ukr.)
 18. Khabotova E.B., Kalmykova Yu.S. (2012). The mineralogical composition of blast furnace slag dump «Mariupol'skij metallurgicheskij kombinat». *Naukovi praci Donetskogo nacionalnogo universitetu*, Vip. 18, pp. 140–146. (Rus.)
 19. Kalmykova Yu.S. (2011). Chemical and mineralogical study on the use of blast furnace slag dump Alchevsk metallurgical plant in the production of building materials. *Materialy VI Mezhdunarodnoj nauchno-tehnicheskoy konferencii pri uchastii molodyh uchenykh «Ekologo-pravovye i ekonomicheskie aspekty ekologicheskoy bezopasnosti regionov»*. — Kharkov : Kharkovskiy avtomobilno-dorozhnyy universitet, pp. 210–213. (Rus.)
 20. Kalmykova Yu.S. (2010). Prospects for the use of blast furnace slag dump as components of binders *Perspektivy ispol'zovanija otval'nykh domennykh shlakov kak komponentov vjzhashhiv veshhestv*. — Sbornik nauchnykh trudov XVIII Mezhdunarodnoj nauchno-tehnicheskoy konferencii «Ekologicheskaja i tehnogennaja bezopasnost'». *Ohrana vodnogo i vozdušnogo bassejnov*. — Kharkov : UkrVODGEO, pp. 99–106. (Rus.)
 21. Budnikov P.P., Znachko-Javorskij I.L. (1953). *Granulated blast-furnace slag and slag cements*. Moscow : Promstroyizdat, 223 p. (Rus.)

Received February 7, 2013

Международная научно-техническая конференция «Энергоэффективность-2013»

14–16 октября 2013 г.

Киев, Украина (Большой конференц-зал НАНУ)

Организаторы конференции:

Институт газа НАН Украины
Институт общей энергетики НАН Украины
Институт угольных энерготехнологий НАН Украины

Зарубежные партнеры:

Институт нефти и газа (Краков)
Институт электрофизики и электроэнергетики РАН (Санкт-Петербург)
Институт проблем горения Казахского национального университета им. Аль-Фараби (Алматы)
Институт энергетики НАН Беларуси (Минск)
Литовский энергетический институт (Каунас)

На конференции будут рассмотрены вопросы повышения энергетической эффективности национальных экономик стран-участниц по основным направлениям:

- Эффективность использования традиционных топливно-энергетических ресурсов
- Альтернативные топлива и возобновляемые источники энергии
- Низкотемпературная плазма в проблеме повышения энергетической эффективности
- Общие проблемы энергоэффективности, экология и экономика.

Конференция будет проходить в виде пленарных и секционных заседаний, стендовых презентаций. Официальный язык конференции — русский. Материалы для публикации тезисов принимаются на английском, русском и украинском языках.

Тезисы докладов будут прорецензированы и напечатаны до проведения конференции. Полные тексты пленарных и приглашенных докладов, а также лучших докладов по рекомендациям руководителей секционных заседаний будут опубликованы в научно-техническом журнале «*Энерготехнологии и ресурсосбережение*» (Киев) <http://www.energytech-ua.org/>.

Информация о конференции и сопутствующих событиях будет представлена на веб-сайте Института газа НАН Украины: <http://www.ingas.org.ua>

Конечные сроки

Предварительная регистрация	—	1 июля
Предоставление тезисов докладов	—	1 сентября
Оплата участия в конференции	—	15 сентября
Подача полных материалов доклада	—	15 октября

Адрес оргкомитета:

Институт газа НАН Украины
ул. Дегтяревская, 39, 03113 Киев, Украина
Факс: +(380) 44 456 44 71, e-mail: enef2013@ukr.net