

УДК 628.518:539.16

УТИЛИЗАЦИЯ ОТВАЛЬНЫХ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ШЛАКОЩЕЛОЧНЫХ ВЯЖУЩИХ

Ю.С. Калмыкова, асп., Э.Б. Хоботова, проф., д.х.н.,
Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет,
В.И. Ларин, проф., д.х.н.,
Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

Аннотация. Доказана целесообразность использования фракций отвальных доменных шлаков для получения шлакощелочных вяжущих (ШЩВ). Зарегистрирована наивысшая активность ШЩВ на основе фракций отвальных доменных шлаков и СЩП: ММК (2,5–5,0 мм) и «Запорожсталь» (>20 мм), при использовании щелочного агента метасиликата натрия наивысшая активность у ШЩВ на основе фракций отвальных шлаков: ДМК и ММК (2,5–5,0 мм).

Ключевые слова: отвальный доменный шлак, шлакощелочные вяжущие.

УТИЛІЗАЦІЯ ВІДВАЛЬНИХ ДОМЕННИХ ШЛАКІВ У ВИРОБНИЦТВІ ШЛАКОЛУЖНИХ В'ЯЖУЧИХ

Ю.С. Калмыкова, асп., Е.Б. Хоботова, проф., д.х.н.,
Харківський національний автомобільно-дорожній університет,
В.І. Ларін, проф., д.х.н.,
Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна

Анотація. Доведено доцільність використання фракцій відвальних доменних шлаків для одержання шлаколужних в'язучих (ШЩВ). Зареєстрована найвища активність ШЩВ на основі фракцій відвальних доменних шлаків і СЩП: ММК (2,5–5,0 мм) і «Запоріжсталь» (> 20 мм), при використанні лужного агенту метасилікату натрію найвища активність у ШЩВ на основі фракцій відвальних шлаків: ДМК і ММК (2,5–5,0 мм).

Ключові слова: відвальний доменний шлак, шлаколужні в'язучі.

RECYCLING OF DUMP BLAST FURNACE SLAG IN THE PRODUCTION OF SLAG-ALKALINE ASTRINGENTS

Y. Kalmykova, P. G., E. Khobotova, Prof., D. Sc. (Chem.),
Kharkiv National Automobile and Highway University
V. Larin, Prof., D. Sc. (Chem.), V. Karazin Kharkiv National University

Abstract. The expediency of using the fractions of blast furnace slag dump for slag-alkaline astringent (SAA) is proved. There was recorded the highest activity of SAA based on the factions of dump blast furnace slag and SAL: MMP (2.5–5.0 mm) and "Zaporizhstal" (> 20 mm), when using an alkaline agent of sodium metasilicate the highest activity in SSA based on the factions of dump slag is: DMP and MMP (2.5–5.0 mm).

Key words: depleted blast furnace slag, slag-alkaline astringents.

Введение

Утилизация отвальных доменных шлаков расширяет сырьевую базу производства стро-

ительных материалов, в том числе ШЩВ, которые получают затворением молотого гранулированного шлака растворами соединений щелочных металлов или путем совместного

помола шлака с малогигроскопичными щелочными компонентами. До сих пор немногочисленны научные данные, касающиеся использования отвальных доменных шлаков в производстве ШЩВ [1]. Учитывая дефицит гранулированных шлаков, с целью экономии последних возможно реализовать в производстве ШЩВ те шлаки, которые в настоящее время не используются в цементной промышленности. Целесообразность утилизации отвальных доменных шлаков в производстве ШЩВ может быть доказана при исследовании химических и минералогических свойств шлаков и полученных образцов ШЩВ.

Анализ публикаций

Научные данные по обоснованию утилизации отвальных доменных шлаков в производстве ШЩВ ограничены. Известны работы В.Д. Глуховского по разработке и определению свойств ШЩВ. Однако В.Д. Глуховским обосновано применение в производстве ШЩВ только гранулированных, а не отвальных шлаков [2]. Высокая активность ШЩВ позволила вовлечь в сферу строительного производства широко распространенные вещества – побочные продукты промышленности, которые до настоящего времени не нашли рационального применения [3]. В качестве щелочного компонента могут использоваться любые соединения щелочных металлов, способные создавать в воде щелочную среду [4]: едкие щелочи (натр едкий технический, гидроксид калия технический), несиликатные соли слабых кислот (сода кальцинированная техническая из нефелинового сырья, калий углекислый технический, натрий фтористый), силикатные соли и растворимые стекла с силикатным модулем от 0,5 до 3,0 (растворимый и кремнекислый силикаты натрия), щелочесодержащие отходы, отвечающие требованиям соответствующих

нормативных документов [5]. Это позволяет получать значительные объемы ШЩВ, которые отличаются от традиционных вяжущих и цементов по химическому, минералогическому составу, структуре, характеристике новообразований [6].

Цель и постановка задачи

Целью работы являлось расширение ресурсной базы производства вяжущих веществ путем обоснования сырьевой ценности отвальных доменных шлаков ряда металлургических предприятий Украины для производства ШЩВ. Задача работы – обоснование утилизации отвальных доменных шлаков и различных щелочных компонентов в производстве ШЩВ при проведении сравнительного анализа активности ШЩВ, полученных в различных условиях. Изучены свойства отвальных доменных шлаков металлургических комбинатов Украины: ОАО «Запорожсталь»; ПАО «Мариупольский металлургический комбинат имени Ильича» (ММК); ОАО Днепровский металлургический комбинат им. Ф. Э. Дзержинского (ДМК); ПАО Алчевский металлургический комбинат (АМК); ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог» («АрселорМиттал»).

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 $\text{Na}_2\text{O}n\text{SiO}_2$ и содощелочной плав (СЩП), представляющий водный раствор с массовыми долями (%) компонентов: 33,8 % Na_2CO_3 , 0,7 % NaOH. Количественные показатели процесса затворения приведены в табл. 1.

Таблица 1 Количественные показатели процесса затворения доменных шлаков различными агентами

Количественные показатели процесса	Отвальные доменные шлаки металлургических комбинатов					
	ДМК	«АрселорМиттал»		«Запорожсталь»	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 ($\rho=1,175 \text{ г/см}^3$)					
Массовая доля (%) NaOH от массы шлака / сухого вещества Na_2O	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	СЩП ($\rho=1,185 \text{ г/см}^3$)					
В/В	0,31	0,33	0,33	0,37	0,33	0,36
Щелочной компонент затворения	42,4 % раствор метасиликата натрия $\text{Na}_2\text{O}n\text{SiO}_2$ ($\rho=1,32 \text{ г/см}^3$)					
В/В	0,28	0,31	0,28	0,31	0,31	0,28

Массовая доля NaOH отвечает рекомендуемому для ШЩВ интервалу 5–15 % от массы шлака [7]. Плотность растворов щелочных компонентов (за исключением раствора метасиликата натрия) соответствует оптимальному интервалу $\rho=1,15-1,20$ г/см³ [7]. Определение консистенции вяжущего теста проводили методом расплыва стандартного конуса на вибростоле. Длительность вибрации 20 с. Растворо-шлаковое отношение (В/В), полученное при достижении расплыва конуса 170 ± 5 мм, используют при дальнейших испытаниях [3]. Из вяжущего теста формовали кубики $2\times 2\times 2$ см³ и уплотняли на лабораторном вибростоле с частотой 3000 кол./мин.

Твердение проведено в камере тепловлажностной обработки в интервале температур 80–85 °С. Прочность образцов ШЩВ определяли на прессе марки P-5 с тремя шкалами чувствительности, кН: 0–10; 0–25; 0–50. Скорость прессования 3 мм/мин.

Химический состав шлакощелочных вяжущих

Для подтверждения взаимодействия минералов шлаков с 20 % раствором NaOH с образованием водостойких продуктов твердения определен минералогический состав полученных образцов ШЩВ. Методом рентгенофазового анализа выявлены минералы различного происхождения: алюмосиликаты Ca и Mg, карбонатные соединения и натрийсодержащие фазы – продукты гидратационного твердения. Многие из обнаруженных минералов ранее не были зарегистрированы при твердении ШЩВ. Карбонаты, представленные кальцитом, доломитом, пирсонитом и $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5$, которые являются продуктами перерождения части гидросиликатных новообразований под действием углекислого газа, что приводит к уплотнению структуры и повышению прочности отвердевшего материала.

Соотношение минералов свидетельствует об одновременной реализации контактно-конденсационного и гидратационного механизмов твердения ШЩВ. При твердении шлаков по контактно-конденсационному механизму с агентом NaOH содержание образующихся кальциевых силикатов возрастает в ряду: $\text{CS} < \text{C}_3\text{S} < \text{C}_2\text{S}$, причем минералы CS отсутствуют при использовании отвального

шлака «АрселорМиттал». Шлаки можно расположить в ряд увеличения содержания $\beta\text{-C}_2\text{S}$, который косвенно характеризует их способность твердеть по контактно-конденсационному механизму:

«Запорожсталь» < «АрселорМиттал» (гранулир.) < АМК < ММК < ДМК < «АрселорМиттал» (отвальный).

Образование безводных образований обуславливает специальные свойства цементов, в частности, жаростойкость. Таким образом, предварительное определение минералогического состава шлаков и их фракций дает возможность управлять свойствами ШЩВ.

По гидратационному механизму образуются фазы: гидроандрадит, фошагит, киллалаит, донпикорит, везувианит, деллаит, жисмондин, фторапофиллит, $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5$. Щелочные агенты при этом выполняют две роли: участвуют в реакциях гидратации и активируют минералы шлаков. Суммарное содержание продуктов реагирования со щелочью дает возможность расположить доменные шлаки в ряд увеличения их реакционной способности со щелочью:

ДМК < «АрселорМиттал» (гранулир.) < ММК < АМК < «Запорожсталь» < «АрселорМиттал» (отвальный).

Отвальный доменный шлак «АрселорМиттал» активно участвует в двух механизмах твердения.

ШЩВ со СЩП и метасиликатом натрия как щелочными компонентами получены на основе отвальных шлаков ММК и «АрселорМиттал».

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 своему составу и характеризуются высокой степенью превращения минералов исходных шлаков. По сравнению со шлаками в ШЩВ уменьшилось содержание ранкинита и ларнита, не обнаружены минералы окерманит, бредигит, якобит и микроклин. Вместо сребродольскита $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ за-

регистрирована другая кальциферратная фаза $\text{Ca}_2\text{Fe}_9\text{O}_{13}$.

Образцы шлака ММК и ШЩВ на их основе выявляют значительное сходство по составу. Видимо, степень превращения исходных шлаков при обработке СЩП в этих образцах невелика. Общие для шлака и ШЩВ минералы: кварц, псевдоволластонит, окерманит и микроклин. Содержание двух последних фаз в ШЩВ ниже по сравнению со шлаком. Претерпели превращение и отсутствуют в составе ШЩВ энстатит, иллит, фторопатит. В ШЩВ образовались новые фазы: геленит (высокое содержание), кальцит, катойт, киллалаит, мусковит, стеллерит, гейлюссит и $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$. Присутствуют в незначительных количествах натрий- и гидроксид-содержащие фазы.

Образцы ШЩВ с щелочным компонентом метасиликатом натрия на основе шлака «АрселорМиттал» по составу подобны ранее исследованным образцам шлака, хотя имеются отличия: меньше содержание ларнита, брегидита и ранкинита, появляются новые кальцийсиликатные фазы (хатрурит, деллаит (C_3S), параволластонит и псевдоволластонит (CS)). В образцах ШЩВ наблюдается образование новых карбонатных и гидроксидсодержащих фаз: кальцита и гидрокальюмита, а также железосодержащие фазы. 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, гидрокальюмита – заметно меньше. При этом наблюдается появление других примесных фаз: параволластонита, псевдоволластонита, сребродольскита и др. 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: выше содержание калицийсиликатных фаз брегидита, геленита, ранкинита, псевдоволластонита и кальцио-оливина (фаза, присущая

только ШЩВ); меньше содержание кварца, окерманита и мусковита. В незначительном количестве в ШЩВ появляется кальцит.

ШЩВ на основе метасиликата натрия и шлака ММК существенно отличается от образцов ШЩВ с использованием шлака «АрселорМиттал». Данное ШЩВ выявляет заметные отличия от ШЩВ на основе СЩП, прежде всего, по увеличению содержания геленита, уменьшению количества кальцита, отсутствию карбонатных и гидроксид-содержащих фаз, образующихся при обработке СЩП.

Обнаруженные в ШЩВ минералы можно разделить на два вида: продукты взаимодействия исходных минералов шлака с щелочными компонентами или углекислым газом воздуха и цементные фазы, характерные для доменных шлаков. В ШЩВ отмечено присутствие цементных фаз с высоким содержанием кальция (ранкинит, хатрурит, деллаит), во время твердения увеличивается содержание ларнита, ранкинита и хатрурита.

Натрий- и карбонат-содержащие фазы ШЩВ: рихтерит, нортупит, катойт, доусонит, стеллерит, гейлюссит, гидрокальюмит и $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$, отсутствовали в случае затворения шлаков щелочью. Содержание рихтерита, нортупита, фторофиллита, катойта, киллалаита, мусковита, $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$, стеллерита, гейлюссита и микроклина увеличивается в процессе твердения. Для ШЩВ на основе обоих видов шлаков характерно более высокое содержание продуктов гидратации при использовании щелочного агента СЩП. То есть в присутствии метасиликата натрия механизм в большей мере проявляется контактно-конденсационный механизм твердения ШЩВ, по крайней мере, в первоначальный период твердения.

Активность ШЩВ

Испытания шлаковых цементов (ШЩ) на прочность при сжатии ($R_{сж.}$) проводились в сроки твердения, сут.: 7, 28, 90 и 240. Используются компоненты затворения шлака: 20 % раствор NaOH , СЩП и метасиликат натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$. В таблице 2 представлены результаты по испытанию активности ШЩ теста, приготовленного на различных щелочных компонентах. Практически для всех образцов прочность увеличивается во времени за исключением уменьшения $R_{сж.}$

ШЩЦ на основе гранулированного шлака «АрселорМиттал» и компонентов затворения NaOH и СЩЦ.

Сравнение $R_{сж}$ ШЩЦ, приготовленных на щелочи и различных шлаках, показывает (табл. 2) преимущество гранулированного доменного шлака «АрселорМиттал». В дан-

ном случае проявляется высокая активность ШЩЦ в конечный (18,25 МПа) и особенно в начальный период твердения по сравнению с другими ШЩЦ. Для ШЩЦ, приготовленных на отвальных доменных шлаках, характерно более длительное нарастание прочности. В срок твердения 90 сут. в два раза и более возросла величина $R_{сж}$ для всех ШЩЦ.

Таблица 2 Активность ($R_{сж}$) и плотность (ρ) шлаковых вяжущих, изготовленных на основе воды и 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 ($\rho=2,11$)	6,58 ($\rho=2,07$)	10,8 ($\rho=2,07$)	-
«АрселорМиттал», гранулир., >10 мм	14,05 ($\rho=2,17$)	21,39 ($\rho=2,15$)	18,25 ($\rho=2,17$)	-
«АрселорМиттал», отвальн., средняя проба	5,46 ($\rho=2,27$)	8,87 ($\rho=2,26$)	11,72 ($\rho=2,26$)	-
«Запорожсталь», >20 мм	4,25 ($\rho=2,16$)	6,19 ($\rho=1,98$)	9,98 ($\rho=1,95$)	-
ММК, 2,5-5,0 мм	4,54 $\rho=2,13$	7,02 $\rho=2,05$	9,9 $\rho=1,97$	-
АМК, >5 мм	4,52 ($\rho=2,23$)	7,19 ($\rho=2,27$)	9,25 ($\rho=2,19$)	-
Агент затворения – СЩЦ				
ДМК, средняя проба	7,94 ($\rho=2,03$)	10,34 ($\rho=1,95$)	9,5 ($\rho=1,82$)	14,7 ($\rho=1,77$)
«АрселорМиттал», гранулир., >10 мм	0,45 ($\rho=2,15$)	18,35 ($\rho=2,12$)	37,16 ($\rho=2,11$)	22,5 ($\rho=2,01$)
«АрселорМиттал», отвальн., средняя проба	19,9 ($\rho=2,37$)	18,15 ($\rho=2,4$)	28,68 ($\rho=2,23$)	33,0 ($\rho=2,20$)
«Запорожсталь», >20 мм	0,40 ($\rho=1,92$)	5,71 ($\rho=1,87$)	16,07 ($\rho=1,92$)	36,85 ($\rho=1,69$)
ММК, 2,5-5,0 мм	1,4 ($\rho=1,92$)	15,19 ($\rho=1,85$)	25,58 ($\rho=1,86$)	35,5 ($\rho=1,74$)
АМК, >5 мм	1,81 ($\rho=2,07$)	6,33 ($\rho=2,10$)	15,54 ($\rho=1,96$)	28,89 ($\rho=1,81$)
Агент затворения – 42,4 % раствор Na ₂ O и SiO ₂				
ДМК, средняя проба	9,75 ($\rho=2,15$)	20,3 ($\rho=2,19$)	28,5 ($\rho=2,12$)	41,88 ($\rho=2,1$)
«АрселорМиттал», гранулир., >10 мм	13,97 ($\rho=2,08$)	34,80 ($\rho=2,15$)	54,8 ($\rho=2,14$)	70,0 ($\rho=2,1$)
«АрселорМиттал», отвальн., средняя проба	12,06 ($\rho=2,44$)	19,5 ($\rho=2,15$)	17,6 ($\rho=2,36$)	26,8 ($\rho=2,4$)
«Запорожсталь», >20 мм	7,46 ($\rho=2,04$)	11,28 ($\rho=1,98$)	15,4 ($\rho=1,96$)	27,9 ($\rho=2,0$)
ММК, 2,5-5,0 мм	10,50 ($\rho=2,23$)	17,8 ($\rho=2,20$)	22,30 ($\rho=2,08$)	42,6 ($\rho=2,2$)
АМК, >5 мм	2,88 ($\rho=2,11$)	10,65 ($\rho=2,09$)	12,9 ($\rho=2,04$)	29,5 ($\rho=2,0$)

основе отвальных шлаков по сравнению с начальным периодом. Наиболее высокие прочностные характеристики показали ШЩЦ на отвальных шлаках «АрселорМиттал» (11,72 МПа) и ДМК (10,8 МПа).

Не прослеживается прямой корреляции между количеством гидратированных продуктов твердения, присущих ШЩЦ, и прочностью образцов ШЩЦ. Для всех ШЩЦ высоки массовые доли алюмосиликатов Ca и Mg, характерных для продуктов твердения порландцементного клинкера (табл. 2). Так для ШЩЦ на основе гранулированного шлака «АрселорМиттал» доля гидратированных

продуктов твердения составляет 14,7 %, остальные 85,3 % – водостойкие алюмосиликаты Ca и Mg. Аналогично 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.

Из табл. 2 видно, что активность ШЩЦ на СЩЦ выше, чем при затворении NaOH, что особенно отчетливо проявляется в поздние сроки твердения. Из ШЩЦ на отвальных

шлаках и NaOH использование шлаков с наиболее низким Mo: «АрселорМиттал» (Mo=1,33) и ДМК (Mo=1,69) способствовало нарастанию прочности ШЩЦ на 90 сутки твердения.

ШЩВ со щелочным компонентом метасиликатом натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ показали наиболее высокие прочностные характеристики при использовании отвальных 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 СЩП. Однако плотность ШЩВ на метасиликате выше, чем на СЩП.

Сравнительная характеристика прочности ШЩВ

Низкомарочные вяжущие материалы действительно необходимы строительству, так как на приготовление их растворов сегодня расходуется дорогостоящий портландцемент. Из отвальных шлаков получается низкомарочное вяжущее вещество, с более высокой, чем у портландцемента, водостойкостью, пригодное для штукатурных и кладочных строительных растворов, изготовления стеновых материалов.

В настоящее время отсутствуют нормативы по прочности ШЩВ, полученных на основе отвальных доменных шлаков, поэтому можно ориентироваться на источник [5], определяющий предел прочности на сжатие ШЩВ, изготовленных на гранулированном доменном шлаке, который на 28 сутки должен равняться 30 МПа. Твердение ШЩВ на отвальных доменных шлаках более длительное, поэтому с указанным нормативом сравнивается $R_{сж}$ для периодов твердения 90 и 240 сут. В зависимости от варьирования щелочных компонентов к нормативному требованию по прочности на сжатие приближаются различные ШЩВ. Для ШЩВ на основе СЩП на 240 сутки твердения наилучшие результаты показали отвальные доменные шлаки «Запорожсталь», «АрселорМиттал» и ММК. При использовании щелочного компонента метасиликата натрия наивысшие показатели прочности для ШЩВ на основе отвальных доменных шлаков ДМК, ММК и АМК. Сравнение с литературными данными показывает, что ШЩВ на основе отвальных шла-

ков «АрселорМиттал», ММК, «Запорожсталь» и АМК обладают прочностными характеристиками, сравнимыми с другими щелочными вяжущими. Шлако-щелочные растворы пластичной консистенции на гранулированных доменных шлаках состава 1:3 при нормальных условиях твердения достигают прочности при сжатии 20-25 МПа. При пропаривании прочность растворов и бетонов возрастает до 35-60 МПа в зависимости от свойств шлаков, расхода ШЩВ и щелочного компонента, что позволяет получать бетоны естественного твердения марок 500-1600 и автоклавного твердения – 1800-2000 [7].

Опыт применения ШЩ цемента при бетонировании в зимнее время показал, что в течение 7 лет прочность бетона стен достигла 25 МПа, а фундамента – 20 МПа. В течение 12 лет ШЩ бетон повысил свою прочность до 50 МПа [7].

Свойства ШЩВ:

- ШЩВ являются гидравлическими вяжущими по условиям твердения и водостойкости цементного камня;
- процесс твердения длительный;
- обеспечена прочность при высоком содержании стеклофазы;
- в продуктах твердения преобладают высокоосновные кальциевые минералы, что отличает их от смешанных щелочно-щелочно-земельных вяжущих без использования шлаков. В последнем случае прочность вяжущих увеличивается по мере снижения основности минералов [7];
- повышенная плотность цементного камня, обилие аморфной фазы, замкнутая пористость, округлая форма пор;
- для большинства ШЩВ на основе отвальных доменных шлаков характерно нарастание прочности при сжатии в ряду щелочных компонентов $\text{H}_2\text{O} < \text{NaOH} < \text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 < \text{СЩП}$;
- огнеупорность ШЩВ, изготовленных на растворе метасиликата натрия и отвальных шлаков предприятий «АрселорМиттал» и ММК, равна, соответственно, °С: 1463 и 1441; изготовленных на 20 % растворе NaOH и отвальных шлаков предприятий ДМК, «АрселорМиттал», АМК, ММК, «Запорожсталь», равна, соответственно, °С: 1326, 1353, 1332, 1334, 1346, что соответствует требованиям, предъявляемым к жароупорным материалам (≤ 1580 °С);

– коррозионная стойкость. Взаимодействие углекислого газа со ШЩВ приводит к перерождению части гидросиликатных новообразований в карбонаты, что уплотняет структуру и повышает прочность материала. Карбонатные соединения имеют малую водорастворимость и, следовательно, повышенную коррозионную стойкость. Например, растворимость кальцита CaCO_3 равна 14 г/м^3 в отличие от более высокой растворимости минералов клинкерных цементов, варьирующей в интервале $50\text{--}1400 \text{ г/м}^3$ [7].

Во всех полученных ШЩВ не обнаружен минерал гидросульфалоюминат кальция (этрингит), образующийся на основе трехкальциевого алюмината и сульфатов. Его отсутствие является гарантией устойчивости шлакощелочного цементного камня к сульфатной коррозии. ШЩВ можно использовать в условиях обогащения вод сульфатами.

Плотность ШЩВ также является фактором, который повышает коррозионную стойкость ШЩВ. На 240 сут. твердения плотность не менее $1,69 \text{ г/см}^3$ (табл. 2). Причем для большинства образцов плотность ШЩВ выше при использовании щелочного агента – метасиликата натрия.

Выводы

Доказана целесообразность использования отвальных доменных шлаков для получения ШЩВ с предварительным исследованием минерального состава и выбором фракции шлаков, что значительно расширяет сырьевую базу производства ШЩВ.

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 Са и Mg.

Зарегистрирована наивысшая активность ШЩВ на основе фракций отвальных домен-

ных шлаков и СЩП: ММК ($2,5\text{--}5,0 \text{ мм}$) и «Запорожсталь» ($>20 \text{ мм}$). При использовании щелочного агента метасиликата натрия наивысшая активность у ШЩВ на основе фракций отвальных шлаков: ДМК и ММК ($2,5\text{--}5,0 \text{ мм}$).

Литература

1. Баталин Б. С. О взаимосвязи между фазовым составом феррованадиевого самораспадающегося шлака и его вяжущими свойствами / Баталин Б. С., Беляева И. В., Макарова Л. Е. // Журн. прикл. химии. – 1996. – Т. 69, Вып. 1. – С. 162–164.
2. Глуховский В. Д. Исследование и внедрение в производство шлакощелочных вяжущих, бетонов и конструкций на их основе / В. Д. Глуховский, Г. С. Ростовская. – К.: Знание, 1989. – 180 с.
3. Кривенко П. В. Специальные шлакощелочные цементы. – К.: Будівельник, 1992. – 191 с.
4. Суворова Г. Ф. Вяжущие вещества на базе попутных продуктов производства: учеб. пособие / Г. Ф. Суворова. – Л.: ЛИСИ, 1987. – 67 с.
5. Будівельні матеріали. В'яжуче шлаколушне. Технічні умови: ДСТУ Б В. 2. 7–24–95. – [Чинний від 1996-01-01]. – К.: Держкоммістобудування України, 1995. – 19 с.
6. Рациональные пути использования сталеплавильных шлаков / Н. А. Шаповалов, Л. Х. Загороднюк, И. В. Тикунова, А. Ю. Шекина. // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 1, Ч. 2. – С. 439–443.
7. Шлакощелочные вяжущие и мелкозернистые бетоны на их основе / под общ. ред. В. Д. Глуховского. – Ташкент: Узбекистан, 1980. – 482 с.

Рецензент: Н.В. Внукова, профессор, к.геогр.н., ХНАДУ.

Статья поступила в редакцию 17 сентября 2015 г.