



UDC 625.06:504.064:658.567.3

WASTE BLAST-FURNACE SLAG AS A RESOURCE FOR THE PRODUCTION OF SLAG-ALKALINE BINDERS

Elina B. Khobotova*, Iuliia S. Kaliuzhna

Kharkiv National Automobile and Highway University, 25 Yaroslav Mudry Str., Kharkiv, 61002, Ukraine

Received 15 May 2023; accepted 7 August 2023; available online 25 October 2023

Abstract

The relevance of the work is related to the solution of environmental problems while reducing the use of natural resources and the search for ways to create alternative binders with specific properties. The aim of the work was to solve the problem of resource saving by justifying of waste blast-furnace slags as slag-alkali binders (SAB). Waste blast-furnace slags of PJSC Dneprovskiy Metallurgical Plant, Zaporizhstal, Mariupol Metallurgical Plant, Alchevsk Iron and Steel Works and waste and granulated blast-furnace slag of ArcelorMittal Kryvyi Rig were studied. The slags were dispersed to a specific surface area of 2700–4950 cm²/g. For mixing, water and 20 % NaOH solution were used. The strength of the SAB samples was determined on a P-5 press. The mineralogical composition of the SAB was determined by X-ray phase analysis. Slag fractions were selected that meet the criteria for practical utilization: the ratio of oxides of the main elements, compliance with the requirements of the modular classification and the values of the quality and saturation coefficients. The interaction of slag minerals with mixing agents is confirmed by a change in the mineralogical composition of the SAB compared to the initial composition of slags. New formations are represented by Ca and Mg aluminosilicates, carbonate compounds and sodium-containing phases, which are the products of hydration hardening. The different nature of the SAB hardening products indicates the simultaneous implementation of the contact-condensation and hydration mechanisms of the process. In terms of mineralogical composition, SABs based on waste blast-furnace slags occupy an intermediate position between clinker cements and SABs based on granulated blast-furnace slags. Special properties of SAB are predicted: the duration of strength increase in time; compaction and strengthening of the structure as a result of the formation of carbonate phases; resistance to sulfate corrosion; heat resistance.

Key words: waste blast-furnace slags; slag fractions; slag-alkaline binders; mineralogical composition; hardening; strength.

ВІДВАЛЬНІ ДОМЕННІ ШЛАКИ ЯК РЕСУРС ВИРОБНИЦТВА ШЛАКОЛУЖНИХ В'ЯЖУЧИХ

Еліна Б. Хоботова*, Юлія С. Калюжна

Харківський національний автомобільно-дорожній університет, вул. Ярослава Мудрого, 25, Харків, 61002, Україна

Анотація

Актуальність роботи пов'язана з вирішенням екологічних проблем скорочення використання природних ресурсів та з пошуком шляхів створення альтернативних в'язучих зі специфічними властивостями. Мета роботи полягала у вирішенні проблеми ресурсозбереження за рахунок утилізації відвальних доменних шлаків як шлаколуужних в'язучих (ШЛВ). Досліджено відвальні доменні шлаки ПАТ Дніпровський металургійний комбінат, «Запоріжсталь», «Маріупольський металургійний комбінат», Алчевський металургійний комбінат, відвальний та гранульований доменний шлак «АрселорМіттал Кривий Ріг». Шлаки диспергували до питомої поверхні 2700–4950 см²/г. Для замішування використовували воду і 20 % розчин NaOH. Міцність зразків ШЛВ визначали на пресі марки P-5. Мінералогічний склад ШЛВ визначали методом рентгенофазового аналізу. Відібрано фракції шлаків, що відповідають критеріям практичної утилізації: співвідношення оксидів головних елементів, відповідність вимогам модульної класифікації та величин коефіцієнтів якості та насичення. Взаємодія мінералів шлаків з агентами замішування підтверджується зміною мінералогічного складу ШЛВ порівняно з вихідним складом шлаків. Новоутворення представлені алюмосилкатами Ca та Mg, карбонатними сполуками та фазами, що містять натрій, і є продуктами гідратаційного твердіння. Різна природа продуктів твердіння ШЛВ свідчить про одночасну реалізацію контактано-конденсаційного та гідратаційного механізмів процесу. За мінералогічним складом ШЛВ на основі відвальних доменних шлаків займають проміжне місце між клінкерними цементами та ШЛВ на основі гранульованих доменних шлаків. Прогнозуються спеціальні властивості ШЛВ: тривалість наростання міцності у часі; ущільнення та зміцнення структури в результаті утворення карбонатних фаз; стійкість до сульфатної корозії; жаростійкість.

Ключові слова: відвальні доменні шлаки; шлакові фракції; шлако-луужні в'язучі; мінералогічний склад; твердіння; міцність.

*Corresponding author: e-mail: elinahobotova@gmail.com

Вступ

З метою скорочення використання природних ресурсів та виділення CO_2 під час виробництва цементного клінкеру вивчаються можливості створення альтернативних в'язучих матеріалів на основі промислових відходів [1]. Перспективними є різні комбінації в'язучих, що знижують вартість матеріалу і надають йому специфічних властивостей.

Паливні золошлаки і відвальні породи вуглевидобутку різного ступеня термічної обробки містять високоактивні модифікації SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO і MgO , що, поряд з високою адсорбційною та гідравлічною активністю, визначає напрям використання горілих порід вуглевидобутку як пуцоланово-глинитної добавки до цементного клінкеру, а фракції < 5 мм паливного золошлаку – як активної добавки до цементу [2; 3]. Більшість відходів промисловості відносяться до першого класу радіаційної небезпеки, відповідають міжнародним радіологічним показникам і можуть використовуватися в будівництві без обмежень [3; 4]. Чим вища кислотність фракцій доменних шлаків, тим вищі радіологічні показники [5].

Металургійні шлаки з високою питомою поверхнею суттєво зменшують витрати портландцементу у багатокомпонентних сумішах [6]. У складі фракцій доменних шлаків виявлені мінерали систем: CaO-SiO_2 , $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ та CaO-MgO-SiO_2 [7]. Частка гідравлічно активних мінералів, вміст незв'язаного CaO свідчить про досить високу гідравлічну активність шлакових фракцій, які можуть використовуватися у виробництві в'язучих матеріалів у випаленні та гідратації. Частка скла у шлаках досягає 80 % [8]. У роботах [9; 10] розглянуто питання сировинної бази для виробництва шлаколузних в'язучих (ШЛВ), процеси гідратації, формування мікроструктури та характеристики міцності шлаколузного бетону. За лужної активації подрібнених гранульованих доменних шлаків отримані продукти твердіння, міцність яких варіює залежно від вмісту глинозему [11]. Зі зростанням вмісту Al_2O_3 міцність збільшується за активації розчином натрій гідроксиду і зменшується за активації калій силікатом. Збільшення відношення CaO/SiO_2 призводить до повного реагування з укороченням довжини силікатних ланцюгів у шлаковому склі. За використання для

активації гранульованих доменних шлаків розчинів Na_2SiO_3 або Na_2CO_3 [12] найбільша міцність на стиск характерна для бетону з високодисперсними фракціями шлаку, що мають низький вміст MgO . У складі затверділого бетону присутні фази $\text{CaO-(Al}_2\text{O}_3\text{)-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, гідроталькіт та карбонати. За активації сталелейного шлаку розчинами лугів отримані [13] аналогічні продукти з додатковими фазами $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ та цеолітів. В процесі твердіння шлаколузних в'язучих на основі відвальних доменних шлаків і содолузного плава утворюються фази, що містять Na , продукти гідратаційного твердіння, карбонати і безводні алюмосилікати Ca і Mg [14]. У роботі [15] обґрунтовано доцільність лужної активації доменного шлаку продуктом розчинення скляних відходів у $\text{NaOH/Na}_2\text{CO}_3$ (рН 13.6), що призводить до часткового розчинення шлакового скла та переведення Si у реакційно-активну мономерну форму.

Залежно від природи активатора змінюється структура та склад гідрату кальцій силікату $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$: за активації рідким склом продукт характеризується низькою структурною впорядкованістю та малою величиною Ca/Si ; активація розчином NaOH призводить до збільшення кристалічності, включення іонів Al^{3+} у структуру та зростання відношення Ca/Si [16]. За високих концентрацій лужних активаторів KOH та NaOH здійснюється структурна перебудова $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ зі збільшенням міжшарових відстаней та кількості шарів, осаджується портландит, розчиняється аморфний SiO_2 [17]. Продукти твердіння лужно-активованих шлакових паст на ранніх стадіях утворюються за механізмом розчинення-осадження, на пізніх стадіях протікають твердофазні реакції [18]. За активації розчином NaOH основно-кисневого шлаку одержують затверділий продукт з міцністю на стиск 58 МПа (30 діб) [19].

За гідратації потрібних сумішей: цементу, залізовмісних шлаків кольорової металургії та вапняків, продукти твердіння характеризуються підвищеною міцністю на стиск та збільшенням кількості зв'язаної води. Вапняк пригнічує кристалізацію гідрогранатів [20]. Визначено [21; 22] мінералогічний склад та високі фізико-хімічні показники продуктів твердіння сумішей на основі портландцементу, гранульованого доменного шлаку та миттєво-кальцинованого осаду. Запропоновано використовувати як

гідравлічне дорожнє в'язуче трикомпонентний склад на основі цементного байпайсного пилу, гранульованого доменного шлаку і вапняку, що показав високу міцність на стиск [23].

Мета роботи полягала у вирішенні проблеми ресурсозбереження за рахунок виявлення корисних технічних властивостей відвальних доменних шлаків та обґрунтування їх утилізації як ШЛВ.

Матеріали та методи дослідження

Як вихідні компоненти ШЛВ досліджено відвальні доменні шлаки ПАТ Дніпровський

металургійний комбінат (ДМК), ПАТ «Запоріжсталь», ПрАТ «Маріупольський металургійний комбінат» (ММК); ПАТ Алчевський металургійний комбінат (АМК); відвальний та гранульований доменний шлак ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг».

Доменні шлаки подрібнювали на кульовому млині до питомої поверхні $S_{\text{пит}} = 2700\text{--}4950 \text{ см}^2/\text{г}$. Для замішування використовували агенти: воду і 20 % розчин NaOH. Кількісні показники процесу наведено у таблиці 1.

Table 1

Quantitative indicators of the process of activation of blast-furnace slags

Таблиця 1

Кількісні показники процесу	Доменні шлаки металургійних комбінатів					
	ДМК	«АрселорМіттал»		«Запоріж-сталь»	ММК	АМК
		гранул.	відвальн.			
	Вода					
Водо-шлакове відношення	0.25	0.24	0.24	0.25	0.25	0.26
	20 % розчин NaOH ($\rho=1.175 \text{ г/см}^3$)					
Масова частка (%) NaOH від маси шлаку / сухої речовини 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
Розчино-шлакове відношення	0.31	0.33	0.33	0.36	0.33	0.35

Визначення консистенції в'язучого тіста проводили методом розливу стандартного конуса на вібростолі протягом 20 с. Розчино-шлакове відношення, отримане за досягнення розливу конуса $170 \pm 5 \text{ мм}$, використовували для подальших випробувань. З в'язучого тіста формували кубики $2 \times 2 \times 2 \text{ см}^3$ і ущільнювали на лабораторному вібростолі з частотою 3000 кол/хв. Міцність зразків ШЛВ визначали на пресі марки P-5 із трьома шкалами чутливості, кН: 0–10; 0–25; 0–50. Швидкість пресування 3 мм/хв.

Мінералогічний склад ШЛВ визначали методом рентгенофазового аналізу проведеного на порошковому дифрактометрі Siemens D500 в мідному випромінюванні з графітовим монохроматором. Повнопрофільні дифрактограми виміряні в інтервалі кутів $5 < 2\theta < 100^\circ$ з кроком 0.02° та часом накопичення 60 с. Первинний пошук фаз виконували за картотекою PDF-1 [24], після чого розраховували рентгенограми за методом Рітвельда з використанням програми FullProf [25] з уточненням параметрів решітки.

Результати та їх обговорення

Характеристики доменних шлаків, що використовуються для одержання ШЛВ. Відповідно до якісних та кількісних критеріїв

практичної утилізації відвальних доменних шлаків у виробництві в'язучих матеріалів: співвідношенню оксидів головних елементів, відповідності вимогам модульної класифікації та величинам коефіцієнтів якості та насичення, перспективними для отримання ШЛВ є відвальні доменні шлаки ДМК та «АрселорМіттал» без розсіювання на фракції та гранулометричні фракції шлаків: $>20 \text{ мм}$ «Запоріжсталь», 2.5–5.0 мм ММК, $>5 \text{ мм}$ АМК та $>10 \text{ мм}$ «АрселорМіттал» (гранульований шлак) [14]. Основні кількісні показники складу доменних шлаків, що впливають на їх вибір як компонентів ШЛВ, і інтервали значень показників, що рекомендуються, наведені в таблиці 2.

Найбільш доцільно використати основні шлаки з модулем основності $M_o > 1$. Усі вибрані шлаки та їх фракції відповідають цьому критерію. Згідно з модулем активності M_a шлаки відносяться до активних. Співвідношення оксидів CaO/SiO₂ перевищує рекомендований інтервал 0.5–2.0 крім середньої проби шлаку ДМК і фракції $>20 \text{ мм}$ «Запоріжсталь». Таким чином, для отримання ШЛВ можна використовувати відвальні доменні шлаки ММК і «Запоріжсталь» без розсіювання на фракції. Відношення оксидів глинозему шлаку до оксиду натрію (лужний компонент) менше одиниці, що забезпечує

максимальну активність цементу та свідчить про достатню кількість лугу для повної гідратації та взаємодії з амфотерними Al_2O_3 та Fe_2O_3 .

Table 2

Characteristics of SAB and fractions of blast-furnace slags used for their production

Таблиця 2

Характеристики ШЛВ та фракцій доменних шлаків, що використовуються для їх отримання

Шлак металургійного комбінату, фракція, мм	Шлаки			ШЛВ		
	$\frac{CaO}{SiO_2} =$ = 0.5–2.0	$M_a =$ = 0.1–0.6	M_o	$\frac{Al_2O_3}{Na_2O}$	$M_a = \frac{Al_2O_3}{SiO_2} =$ = 0.5–0.85 за твердіння у 20 % NaOH	воді
ДМК, середня проба	1.79	0.12	1.69	0.8	0.13	-
«АрселорМіттал», гранул., >10 мм / середня проба	3.67	0.15	4.07/2.41	0.58	0.15	0.165
«АрселорМіттал», відвальн., середня проба	3.14	0.12	1.33	0.37	0.057	0.06
«Запоріжсталь», >20 мм / середня проба	2.17/1.96	0.11/0.14	1.99/1.68	0.37	0.13	0.13
ММК, 2.5-5.0 мм / середня проба	3.19/2.23	0.19/0.12	2.75/ 2.14	0.62	0.14	-
АМК, >5 мм / середня проба	3.09	0.15	3.93/2.33	0.56	0.13	0.12

Хімічний склад шлакових та шлаколузних в'язучих. Для підтвердження взаємодії мінералів шлаків з агентами замішування (вода та 20 %-вий розчин NaOH) визначено мінералогічний склад отриманих зразків шлакових в'язучих (ШВ) (таблиця 3).

Зразок ШЛВ на основі шлаку ДМК, що отриманий замішуванням шлаку зі 20 %-м розчином NaOH, містить мінерали, типові для доменних шлаків. Якщо врахувати низький рівень кристалізації продуктів твердіння, можна припустити присутність новоутворень в аморфному стані. Порівняно з вихідним шлаком [7] у ШЛВ підвищено вміст геленіту $Ca_2Al(Al,Si)_2O_7$, ранкініту $Ca_3Si_2O_7$, окерманіту $Ca_2MgSi_2O_7$ та бредигіту $Ca_{14}Mg_2(SiO_4)_8$, що може бути викликано як переходом сполук з аморфного стану в кристалічний, так і утворенням даних мінералів із низькоосновних силікатів Ca.

Зразки ШВ на основі гранульованого шлаку «АрселорМіттал» у порівнянні з вихідним шлаком [7] у ШВ мають підвищений вміст псевдоволластоніту $CaSiO_3$. Спостерігається утворення цементних фаз ларніту $\alpha-Ca_2(SiO_4)$ та параволластоніту $CaSiO_3$. Наявність фази девітриту $Na_2Ca_3Si_6O_{16}$ в обох зразках ШВ свідчить про участь у його утворенні лужного агента.

Зразки ШВ на основі відвального шлаку «АрселорМіттал» погано закристалізовані та характеризуються найбільшим ступенем перетворень мінералів. Зареєстровані нові

цементні, гідроксид- та натрійвміщуючі фази, причому останні відсутні за використання лужного агента. Внаслідок значного вмісту заліза в шлаку в ШВ спостерігається утворення гематиту Fe_2O_3 і кальційфератних сполук, також утворюються фази з високим вмістом кальцію: ларніт, хатрурит Ca_3SiO_5 , фошагіт $Ca_4(Si_3O_9)(OH)_2$ та делаїт $Ca_6(Si_2O_7)(SiO_4)(OH)_2$. Шлак є перспективним для отримання цементних фаз.

Зразки ШВ на основі шлаків «Запоріжсталь», ММК та АМК подібні. Виявлено вихідні шлакові мінерали [7], що свідчить про необхідність тривалого твердіння, а також продукти гідратаційного твердіння. Наприклад, у всіх зразках ШВ присутній кілалаїт $Ca_{6.43}Si_4O_{16}H_{3.17}$, вміст якого більший у ШЛВ. Утворення делаїта у присутності шлаку АМК протікає ефективніше за замішування водою. У ШЛВ, приготованих на основі лугу та шлаків ММК і АМК, у помітних кількостях утворюється фаза, що містить натрій пірсоніт $CaNa_2(CO_3)_2(H_2O)_2$. У незначних кількостях є мусковіт $K_{0.94}Na_{0.06}Al_{1.83}Fe_{0.17}Mg_{0.03}(Al_{0.91}Si_{3.09}O_{10})(OH)_{1.65}O_{0.12}F_{0.23}$.

Твердіння шлакових та шлаколузних в'язучих. Новоутворення представлені мінералами різного походження: алюмосилікатами Ca і Mg, карбонатними сполуками та фазами, що містять натрій – продуктами гідратаційного твердіння. Багато з виявлених мінералів раніше не були

зареєстрованих процесі твердіння ШЛВ, за Mg) $MgSi_2O_6$, мікрокліну $KAlSi_3O_8$, делаїту. винятком карбонатних фаз, донпікориту (Mn,

Table 3

The results of X-ray phase analysis of SB samples obtained on water and 20 % NaOH solution

Таблиця 3

Результати рентгенофазового аналізу зразків ШВ, отриманих на воді та 20 %-ому розчині NaOH

Фаза / Зразок шлаку, агент замішування, доба твердіння	«Арселлор Міттал» гранул.			«Арселор Міттал» відвальн.		«Запоріж- 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
Геленіт $Ca_2Al(Al,Si)_2O_7$	35.0	4.2	7.2		1.5	17.8	30.7	30.5	37.5	29.7	24.5	27.0
Псевдоволластоніт $CaSiO_3$	15.0	3.1	3.9			9.7	10.0	12.1	12.0	11.9	11.2	11.5
Ранкініт $Ca_3Si_2O_7$	14.2	7.3	6.0	10.3	10.0	22.9	22.5	12.4	11.4	16.7	10.9	16.4
Бредигіт $Ca_{14}Mg_2(SiO_4)_8$	19.3	5.2	9.6	16.0	2.8	3.6	4.1	15.1	9.2	7.4	6.7	10.7
Окерманіт $Ca_2MgSi_2O_7$	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		7.7							
*Мікроклін $KAlSi_3O_8$						8.6	8.5	2.1	4.2	2.1	11.5	7.3
Галіт $NaCl$		28.0	32.1									
Ларніт $\beta-Ca_2(SiO_4)$		27.0	11.1	10.1	16.1							
Кварц SiO_2		2.4	5.4			1.2	2.8	0.27	3.0			
Параволластоніт $CaSiO_3$		5.3	5.9									
*Девітрит $Na_2Ca_3Si_6O_{16}$		3.1	2.9									
$\alpha-Ca_2(SiO_4)$			1.3									
Хатрурит Ca_3SiO_5				11.1	10.6							
*Гідроандрадит $Ca_3Fe_2Si_{1.15}O_{4.6}(OH)_{7.4}$				13.2								
* $Ca_4Al_2(OH)_{12}(CO_3)(H_2O)_5$				21.0		1.0						
Кліноенстатит $MgSiO_3$				8.1	7.7							
Гематит Fe_2O_3				3.9	2.0							
*Фошагіт $Ca_4(Si_3O_9)(OH)_2$				2.4								
$Ca_2Fe_9O_{13}$				2.5	5.1							
$Ca_2Fe_{22}O_{33}$				1.2								
*Делаїт $Ca_6(Si_2O_7)(SiO_4)(OH)_2$					15.9					2.4	1.1	5.7
$Ca_3Al_2O_6$					3.2							
*Рихтерит $K_{0.954}(Ca_{1.02}Na_{0.98})Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$					8.1							
Маїніт $(CaO)_{12}(Al_2O_3)_7$					0.6							
*Фторапофіліт $KCa_4Si_8O_{20}F(H_2O)_8$					2.0							
Сребродольскіт $Ca_2Fe_2O_5$					4.8							
*Везувіаніт $Ca_{19.06}(Al_{8.82}Mg_{2.71}Fe_{1.45}Ti_{0.16})(SiO_4)_{10}(Si_2O_7)_4^{\circ}(OH)((OH)_{6.56}F_{1.44})$					1.8							
*Кілалаїт $Ca_{6.43}Si_4O_{16}H_{3.17}$						12.1	7.2	9.0	11.0	7.1	11.9	5.3
Хайбоніт $Al_6CaFe_6O_{19}$						5.0	1.6			1.5		1.2
*Донпікорит (Mn,Mg) $MgSi_2O_6$						2.8						
*Доломіт $Ca(Ca_{0.13}Mg_{0.87})(CO_3)_2$						5.2	2.8	0.8	1.2	1.8		2.1

•Жисмондин $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})_4$		2.2																							
*Пірсоніт $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$		9.5		2.2		8.9		5.8																	
•Мусковіт $\text{K}_{0.94}\text{Na}_{0.06}\text{Al}_{1.83}\text{Fe}_{0.17}\text{Mg}_{0.03}(\text{Al}_{0.91}\text{Si}_{3.09}\text{O}_{10})(\text{OH})_{1.65}\text{O}_{0.12}\text{F}_{0.23}$		1.6		1.7		1.4		3.7		1.8															
•Пектоліт $\text{HNaCa}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)$		3.5																							
		10.6																							
•Продукти твердіння ШЛВ / алюмосилікати Ca, Mg та ін.		7.5 / 92.5		без NaCl (15) / (85)		11.3 (17) / (83)		36.6 / 63.4		35.5 / 64.5		29.7 / 70.3		20.7 / 79.3		23 / 77		20.3 / 79.7		23.7 / 76.3		37.5 / 62.5		22.2 / 77.8	

Карбонати: кальцит CaCO_3 , доломіт $\text{Ca}(\text{Ca}_{0.13}\text{Mg}_{0.87})(\text{CO}_3)_2$, пірсоніт та $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5$, є продуктами переродження частини гідросилікатних новоутворень під дією вуглекислого газу, що призводить до ущільнення структури та підвищення міцності затверділого матеріалу.

Співвідношення між продуктами твердіння, характерними для ШЛВ (фази зі вмістом Na, продукти гідратаційного твердіння, карбонати, донпікорит і мікроклін), і безводними алюмосилікатами Ca і Mg, характерними для портландцементного клінкеру, наведено в останньому рядку таблиці 3. Це співвідношення свідчить про одночасну реалізацію конденсаційного та гідратаційного механізмів твердіння ШЛВ. Лужні агенти водночас беруть участь у реакціях гідратації та активують мінерали шлаків. В останньому випадку луг руйнує колоїдну плівку силікатної кислоти на зернах шлаку, полегшує дифузію води всередину зерен та прискорює процеси гідратації та твердіння шлаку. За виконання лугом активуючої ролі можливе полегшення реалізації контактно-конденсаційного механізму твердіння шлакових мінералів.

Контактно-конденсаційний механізм твердіння ШЛВ. Утворення безводних алюмосилікатів Ca та Mg є результатом контактно-конденсаційної взаємодії диспергованих частинок шлаків, що складаються з дегідратованих мінералів. Контактно-конденсаційне твердіння ШЛВ здійснюється пресуванням без термічної обробки. Даний механізм твердіння ШЛВ чітко виявляється для деяких шлаків, що визначається збільшення вмісту високоосновних силікатів Ca в ШЛВ в порівнянні з їх масовою часткою в самих шлаках [7]. На 90 добу твердіння ШЛВ з NaOH зареєстровано суттєве збільшення вмісту

ранкініту та окерманіту за використання шлаків ДМК та «Запоріжсталь»; бредігіту – шлаків ДМК, ММК та гранульованого шлаку «АрселорМіттал». З'являються нові високоосновні мінерали: ларніт (гранульований шлак «АрселорМіттал»); хатрурит, гідроандрадит, фошагіт і $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5$ («АрселорМіттал» відвальний); делаїт (шлак АМК); кілалаїт (шлаки «Запоріжсталь», ММК та АМК).

В процесі твердіння шлаків у композиціях на основі води і NaOH вміст кальцієвих силікатів, що утворюються, зростає в ряді $\text{CS} < \text{C}_3\text{S} < \text{C}_2\text{S}$, причому мінерали CS відсутні за використанням відвального шлаку «АрселорМіттал».

$\beta\text{-C}_2\text{S}$, що утворюється, є сполукою острівної структури, в якому аніони SiO_4^{4-} знаходяться в ізольованому стані, що має значну здатність до контактного твердіння. Шлаки можна розташувати в ряд збільшення вмісту $\beta\text{-C}_2\text{S}$, який побічно характеризує їх здатність твердіти за контактно-конденсаційним механізмом: «Запоріжсталь» < «АрселорМіттал» (гранул.) < АМК < ММК < ДМК < «АрселорМіттал» (відвальн.).

Утворення безводних сполук зумовлює спеціальні властивості цементів, зокрема жаростійкість. Отже, попереднє визначення мінералогічного складу шлаків та його фракцій дає можливість керувати властивостями ШЛВ.

Гідратаційний механізм твердіння ШЛВ виявляється у шлаколужних сумішей поряд із здатністю до контактного твердіння. Лужний агент виконує дві ролі: реагування з мінералами шлаків та його активація. Найменшу активність у процесах замішування виявив відвальний шлак ДМК. Продукти твердіння ШЛВ на 92.5 % складаються з алюмосилікатів Ca та Mg.

Присутність мінералів гідратаційного твердіння (гідроандрадит, фошагіт, кілалайт, донпікорит, везувіаніт, делаїт, жисмондин), фторапофіліт, $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5$ і відсутність сполук зі вмістом Na свідчить лише про активацію вихідних сполук шлаків лугом. Наступні реакції гідролізу та гідратації мінералів протікають за участю води. Подібна ситуація характерна для відвальних доменних шлаків «Запоріжсталь» та «АрселорМіттал». В останньому випадку висока масова частка продуктів гідратаційного твердіння і карбонатів – 36.6 %. Деякі мінерали гідратаційного твердіння спочатку утворилися за контактено-конденсаційним механізмом твердіння (гідроандрадит, фошагіт, кілалайт і $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5$), після чого вступили в реакції з водою.

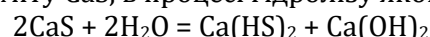
Реагування з лугом призводить до утворення мінералів, що містять натрій: девітриту, пірсоніту, мусковіту, пектоліту. Деякі з перерахованих сполук утворилися під час використання шлаків: гранульованого «АрселорМіттал» та відвального ММК. Для гранульованого шлаку «АрселорМіттал» також наведено вміст фаз твердіння без урахування привнесеного NaCl.

Шлак АМК піддавався як активуванню лугом, так і взаємодіяв із ним. Найбільший вихід продуктів твердіння ШЛВ спостерігався на 28 добу – 37.5 %. Для цього ШЛВ зареєстровані фазові перетворення гідроалюмосилікатів Ca, Na і K у безводні, що протікають у часі. Це призводить до підвищення жаростійкості ШЛЦ. За більш тривалого твердіння зменшуються масові частки кілалаїту, мусковіту та пектоліту, сумарний вміст зазначених гідроалюмосилікатів: 28 діб. – 26 %; 90 діб. – 19.8 %.

Таким чином, наявність у складі новоутворень лужних гідроалюмосилікатів підтверджує те, що NaOH є активним структуроутворюючим компонентом цементів. Сумарний вміст продуктів реагування з лугом дає можливість

розмістити доменні шлаки в ряд збільшення їх реакційної здатності з лугом: ДМК < «АрселорМіттал» (гранул.) < ММК < АМК < «Запоріжсталь» < «АрселорМіттал» (відвальн.). Необхідно відзначити, що відвальний доменний шлак «АрселорМіттал» бере активну участь у двох механізмах твердіння.

Певний внесок у перебіг реакцій взаємоперетворення мінералів шлаків робить гідравлічна активність початкових мінералів шлаків [7]. Вона висока у відвальних шлаків «АрселорМіттал», АМК, «Запоріжсталь» та ММК. Додаткове підвищення гідравлічної активності шлаків обумовлено присутністю ольдгаміту CaS, в процесі гідролізу якого



утворюється вапно $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що діє на склоподібну частину шлаку як лужний збудник (сульфідне збудження).

Вільний Na_2O у зразках ШЛВ може бути продуктом гідролізу мінералів шлаків, подібно до того як $\text{Ca}(\text{OH})_2$ виділяється в ході твердіння портландцементу.

Випробування шлакових цементів (ШЦ) на міцність за стискання ($R_{\text{ст}}$) проводили у терміни твердіння, діб: 7, 28 та 90. У таблиці 4 представлені результати випробувань ШЛ тесту. Практично для всіх зразків міцність збільшується в часі, за винятком зменшення $R_{\text{ст}}$ ШЛЦ на основі гранульованого шлаку «АрселорМіттал» та NaOH. Не простежується пряма кореляція між кількістю гідратованих продуктів твердіння, властивих ШЛВ, і міцністю зразків ШЛЦ. Для всіх ШЛВ високі масові частки алюмосилікатів Ca і Mg, характерніших для продуктів твердіння портландцементного клінкеру. Для ШЛЦ на основі відвальних шлаків «АрселорМіттал» та ДМК масовий внесок безводних продуктів твердіння дорівнює, відповідно: 63.4 % та 92.5 %. Таким чином, активність отриманих ШЛЦ обумовлена переважно активацією лугом, а не перебігом реакцій із лужним компонентом.

Table 4

Activity ($R_{\text{compression}}$) and density (ρ) of slag binders based on NaOH

Таблиця 4

Активність ($R_{\text{ст}}$) та щільність (ρ) шлакових в'язучих, виготовлених на основі NaOH

Доменний шлак, фракція	$R_{\text{ст}}$, МПа на добу твердіння; ρ , г/см ³		
	7	28	90
ДМК, середня проба	4.13; 2.11	6.58; 2.07	10.8; 2.07
«АрселорМіттал», гранул., >10 мм	14.05; 2.17	21.4; 2.15	18.3; 2.17
«АрселорМіттал», відвальн., середня проба	5.46; 2.27	8.87; 2.26	11.7; 2.26
«Запоріжсталь», >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, >5.0 мм	4.52; 2.23	7.19; 2.27	9.25; 2.19

Властивості ШЛВ. Класифікація ШЛВ як мінеральних в'язучих речовин за низкою ознак:

- за природою мінеральних речовин ШЛВ належать до лужно-лужноземельних;

- водні за вмістом хімічно зв'язаної та цеолітної води;

- за процесами твердіння ШЛВ є гідратаційно-конденсаційні цементи, що конденсуються як у міру гідратації безводних речовин, так і за умови утворення контактів між порошкоподібними частинками водних та безводних мінеральних утворень аморфної та нестабільної кристалічної структури;

- за умов твердіння та водостійкості цементного каменю відносяться до гідралічних в'язучих.

Загальні властивості одержаних ШЛВ:

- тривалість процесу твердіння;

- забезпечення міцності за високим вмістом склофаз;

- переважання у продуктах твердіння високоосновних кальцієвих мінералів;

- наявність постійного високолужного середовища в тілі затверділого шлаколужного цементу;

- стійкість та мала розчинність новоутворень;

- підвищена щільність цементного каменю.

Жаростійкість. Реалізація контактної конденсаційної механізми твердіння призводить до утворення безводних мінералів, наявність яких обумовлює спеціальні властивості цементів, зокрема прогнозується жаростійкість ШЛВ. Зареєстровані фазові перетворення гідроалюмосилікатів Ca, Na і K у безводні, що протікають у часі, можуть підвищити жаростійкість ШЛВ. Вогнетривкість (°C) ШЛВ, розрахована за формулою

$$^{\circ}\text{C} = \frac{360 + \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{RO}}{0.228},$$

дорівнює для ШЛВ, виготовлених на 20 %-му розчині NaOH і відвальних шлаків підприємств ДМК, «АрселорМіттал», АМК, ММК, «Запоріжсталь» відповідно, °C: 1326, 1353, 1332, 1334, 1346. Це відповідає вимогам до жаротривких матеріалів (≤ 1580 °C).

Корозійна стійкість. Взаємодія вуглекислого газу зі ШЛВ призводить до переродження частини гідросилікатних новоутворень у карбонати, що ущільнює

структуру та підвищує міцність матеріалу. Карбонатні сполуки мають малу водорозчинність і, отже, підвищену корозійну стійкість. У всіх отриманих ШЛВ не виявлено мінералу кальцій гідросульфоалюмінату (етрингіту), що утворюється на основі трикальцієвого алюмінату та сульфатів. Його відсутність є гарантією стійкості цементного шлаколужного каменю до сульфатної корозії. ШЛВ можна використовувати за умови збагачення вод сульфатами.

Висновки та перспективи досліджень

Доведено доцільність використання відвальних доменних шлаків для отримання ШЛВ із попереднім дослідженням мінерального складу та вибором фракцій шлаків, що значно розширює сировинну базу виробництва ШЛВ та їхню номенклатуру.

За мінералогічним складом ШЛВ на основі відвальних доменних шлаків займають проміжне місце між клінкерними цементами та ШЛВ на основі гранульованих доменних шлаків, основними мінералами є натрій-, гідроксид- і карбонатвмісні фази та безводні алюмосилікати Ca та Mg. Роль лужного компонента полягає в активації мінералів шлаків і меншою мірою в реагуванні з ними.

Визначено основні ознаки отриманих ШЛВ: лужно-лужноземельна система $\text{R}_2\text{O}-\text{RO}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, водовміст у вигляді хімічно зв'язаної та цеолітної води (мінерал жисмондин), наявність аморфного стану мінералів, гідратаційно-контактно-конденсаційний тип твердіння, гідралічна стійкість. Прогнозується низка спеціальних властивостей ШЛВ: тривалість наростання міцності у часі; ущільнення та зміцнення структури в результаті утворення карбонатних фаз; стійкість до сульфатної корозії; жаростійкість, що відкриває перспективу отримання бетонів цільового призначення на основі ШЛВ з використанням різних шлаків.

Перспективними є дослідження процесів твердіння ШЛВ з використанням як активаторів розчинів метасилікатів та содолужного плава. У другому випадку прогнозується значне збільшення економічного ефекту, оскільки саме в'язуче та активатор є відходами виробництва.

Powder, Steel Slags, and Coal Bottom. Ash. *Int. J. Concr. Struct. Mater.*, 16(51), 51(2022).
<https://doi.org/10.1186/s40069-022-00541-9>

References

- [1] Vashistha, P., Park, S., Pyo, S. (2022). A Review on Sustainable Fabrication of Futuristic Cementitious Binders Based on Application of Waste Concrete

- [2] Khobotova, E., Ihnatenko, M., Hraivoronska, I., Kaliuzhna, Iu. (2020). Coal Mining Waste as Raw Material for the Construction Industry. *Pet. Coal*, 62(3), 1112–1120.
- [3] Khobotova, E., Ihnatenko, M., Larin, V., Kalmykova, Yu., Turenko, A. (2017). Elemental and mineral composition of ash-slag wastes of Slovianska thermal power plant. *Chem. Chem. Technol.*, 11(3), 378–382.
- [4] Khobotova, E., Ihnatenko, M., Kaliuzhna, Iu., Hraivoronska, I. (2021). Evaluation of Radiation Security of Coal-Mining and Thermal Power Waste Products. *Pet. Coal*, 63(2), 517–524.
- [5] Khobotova, E., Iu. Kaliuzhna, Iu., Ihnatenko, M., Hraivoronska, I., Khodyrev, S. (2021). Radioactivity of blast-furnace slags from metallurgical enterprises of Ukraine. *J. of Radioanalyt. and Nuclear Chem.*, 327, 279–286. <https://doi.org/10.1007/s10967-020-07505-x>
- [6] Kazanskaya, L., Privalov, N., Privalova, S. (2019). Fine ground granulated blast furnace slag for saving quantity of binder. *E3S Web of Conferences*, 110, 01055, 6.
- [7] Khobotova, E. B., Kaliuzhna, Iu. S., Datsenko, V. V., Larin, V. I. (2021). Toxic and hydraulic activity of blast furnace slag as the main criteria for choosing the technology of their utilization. *J. of Chem. and Techn.*, 29(2), 312–320. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v29i2.228352>
- [8] Jonczy, I., Grzesik, B., Wiczorek, A. N., Gerle, A., Nuckowski, P., Staszuk, M. (2022). Characteristics of the phase and chemical composition of blast furnace slag in terms of the possibility of its economic use. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management*, 38(4), 153–172. <https://doi.org/10.24425/gsm.2022.143625>
- [9] Shi, C., Roy, D., Krivenko, P.V. (2019). *Alkali-Activated Cements and Concretes*. New York: Taylor & Francis.
- [10] Talling, B., Krivenko, P. (1996). 5 - Blast furnace slag-the ultimate binder. *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing*, 235–289. <https://doi.org/10.1016/B978-081551393-3.50008-9>
- [11] Tänzer, R., Buchwald, A., Stephan, D. (2015). Effect of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag. *Materials and Structures*, 48, 629–641.
- [12] Humad, A. M., Habermehl-Cwirzen, K., Cwirzen, A. (2019). Effects of Fineness and Chemical Composition of Blast Furnace Slag on Properties of Alkali-Activated Binder. *Materials*, 12(20), 3447. <https://doi.org/10.3390/ma12203447>
- [13] Caron, R., Patel, R. A., Miron, G. D., Le Galliard, C., Lothenbach, B., Dehn, F. (2023). Microstructure development of slag activated with sodium silicate solution: Experimental characterization and thermodynamic modeling. *J. of Build. Engineering*, 71(15), 106398. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.106398>
- [14] Khobotova, E. B., Larin, V. I., Kaliuzhna, Yu. S., Storchak, O. G. (2019). Slag-alkaline binders based on dump waste blast furnace slag. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 5, 160–167. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-126-5-160-167>
- [15] Puertas, F., Torres-Carrasco, M. (2014). Use of glass waste as an activator in the preparation of alkali-activated slag. Mechanical strength and paste characterisation. *Cement and Concrete Research*, 57(3), 95–104. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.12.005>
- [16] Puertas, F., Fernández-Jiménez, A., Blanco-Varela, M. T. (2004). Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*, 34(1), 139–148. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00254-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00254-0)
- [17] Yan, Yi., Yang, S.-Yu, Miron, G. D., Collings, I. E., L'Hôpital, E., Skibsted, J., Winnefeld, F., Scrivener, K., Lothenbach, B. (2022). Effect of alkali hydroxide on calcium silicate hydrate (C-S-H). *Cement and Concrete Research*, 151(1), 106636. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106636>
- [18] Wang, S.-D., Scrivener, K. L. (1995). Hydration products of alkali activated slag cement. *Cement and Concrete Research*, 25(3), 561–571. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00045-E](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00045-E)
- [19] Lopez Gonzalez, P. L., Novais, R. M., Labrincha, J., Blanpain, B., Pontikes, Yi. (2023). The impact of granulation on the mineralogy of a modified-BOF slag and the effect on kinetics and compressive strength after alkali activation. *Cement and Concrete Composites*, 140, 105038. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.105038>
- [20] Hallet, V., Pedersen, M. Th., Lothenbach, B., Winnefeld, F., Eykens, L., De Belie, N., Pontikes, Yi. (2023). The hydration of ternary blended cements with Fe-rich slag from non-ferrous metallurgy and limestone. *Cement and Concrete Research*, 169, 107155. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107155>
- [21] Zeraoui, A., Maherzi, W., Benzerzour, M., Abriak, N. E., Aouad, G. (2023). Development of Flash-Calcined Sediment and Blast Furnace Slag Ternary Binders. *Buildings*, 13(2), 333. <https://doi.org/10.3390/buildings13020333>
- [22] Zeraoui, A. (2022). Formulation of ternary binders based on flash-calcined sediments and ground granulated blast furnace slag. *Acad. J. of Civil Engineering*, 40(1), 54–57. <https://doi.org/10.26168/ajce.40.1.14>
- [23] Stevulova, N., Junak, J., Strigac, J., Junakova, N. (2022). Recycling cement bypass dust and granulated blast furnace slag into hydraulic road binder. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 1252, 012010. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1252/1/012010>
- [24] Siegrist, Th. (2022). *X-Ray Structure Analysis*, Berlin, Boston: De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110610833>
- [25] Rodriguez-Carvajal, J., Roisnel, T. (1998). *FullProf.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction*. Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter.