Treatment Plants: Minimization, Treatment, and Prevention. Journal of Chemictry, 2016 https://doi.org/10.1155/2016/3796352

2. Tallec G., Garnier J., Billen G., Gousailles M. Nitrous oxide emissions from secondary activated sludge in nitrifying conditions of urban wastewater treatment plants: effect of oxygenation level, Water Research, vol. 40, no. 15, pp. 2972– 2980, 2006.

3. Wunderlin P., Mohn J., Joss A., Emmenegger L., Siegrist H. Mechanisms of N_2O production in biological wastewater treatment under nitrifying and denitrifying conditions, Water Research, 2012, vol. 46, no. 4, pp. 1027–1037.

4. Hicks A. Modeling Greenhouse Gas Emissions from Conventional Wastewater Treatment Plants in South Carolina, 2010. All Theses. 989 p. https://tigerprints.clemson.edu/all_theses/989

5. Вильсон Е.В. Исследования в области удаления восстановленных соединений серы из сточных вод. Интернет-журнал «Науковедение». 2013. №3. Режим доступу: http://naukovedenie.ru

ПОЛІПШЕННЯ СТАНУ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА ШЛЯХОМ ПЕРЕРОБКИ ВІДВАЛЬНИХ ДОМЕННИХ ШЛАКІВ В ВИРОБНИЦТВІ ШЛАКОЛУЖНИХ В'ЯЖУЧИХ

***Шавро Д.О.**, здобувач першого рівня вищої освіти,*
Харківський національний автомобільно-дорожній університет, Україна
uskalmikova@gmail.com

Утилізація відвальних доменних шлаків (ВДШ) розширює сировинну базу виробництва будівельних матеріалів, в тому числі шлаколужних в'яжучих (ШЛВ), які отримують затвором меленого гранульованого шлаку розчинами сполук лужних металів або шляхом спільного помелу шлаку з малогігроскопічними лужними компонентами. До сих пір наукових данних, що стосуються використання відвальних доменних шлаків у виробництві ШЛВ мало. З огляду на дефіцит гранульованих шлаків, з метою економії останніх можливо реалізувати у виробництві ШЛВ ті шлаки, які в даний час не використовуються в цементній промисловості. Доцільність утилізації відвальних доменних шлаків у виробництві ШЛВ може бути доведена при дослідженні хімічних і мінералогічних властивостей шлаків і отриманих зразків ШЛВ.

Наукові дані по обґрунтуванню утилізації відвальних доменних шлаків у виробництві ШЛВ обмежені. Відомі роботи В.Д. Глухівського по розробці і визначенню властивостей ШЛВ. Однак В.Д. Глухівським обґрунтовано застосування у виробництві ШЛВ тільки гранульованих, а не відвальних шлаків. Висока активність ШЛВ дозволила залучити в сферу будівельного виробництва широко поширені речовини - побічні продукти промисловості, які до теперішнього часу не знайшли раціонального застосування. Як лужний компонент можуть використовуватися будь-які сполуки лужних металів, здатні створювати в воді лужне середовище : їдкі луги (натр їдкий технічний, гідроксид калію технічний), несилікатні солі слабких кислот (сода кальцинована технічна з нефелінового сировини, калій вуглекислий технічний, натрій фтористий), силікатні солі і розчинні скла з силікатним модулем від 0,5 до 3,0 (розчинний і кремнекислих силікати натрію). Це дозволяє отримувати значні обсяги ШЛВ, які відрізняються від традиційних в'яжучих і цементів за хімічним, мінералогічним складом, структурою, характеристиці новоутворень.

Метою роботи було розширення ресурсної бази виробництва в'яжучих речовин шляхом обґрунтування сировинної цінності відвальних доменних шлаків ряду металургійних підприємств України для виробництва ШЛВ. Завданням було обґрунтування утилізації відвальних доменних шлаків і різних лужних компонентів у виробництві ШЛВ при проведенні порівняльного аналізу активності ШЛВ, отриманих в різних умовах. Вивчено властивості відвальних доменних шлаків металургійних комбінатів України: ВАТ «Запоріжсталь»; ПАТ «Маріупольський металургійний комбінат імені Ілліча» (ММК); ВАТ Дніпровський металургійний комбінат ім. Ф. Е. Дзержинського (ДМК); ПАТ Алчевський металургійний комбінат (АМК); ВАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» («АрселорМіттал»).

Доменні шлаки подрібнювали на кульовому млині до питомої поверхні $S_{пит.}$ = 2700-4950 $см^2/г$. Для замішування використовували воду, 20% розчин NaOH, 42,4% розчин метасилікату натрію $Na_2O{\cdot}nSiO_2$ і содолужний плав (СЛП).

Випробування шлакових цементів (ШЦ) на міцність при стисненні ($R_{ст.}$) Проводилися в терміни твердіння, доба: 7, 28, 90 і 240. Використано компоненти замішування шлаку: 20% розчин NaOH, СЛП і метасиликат натрію $Na_2O{\cdot}nSiO_2$. Визначення консистенції в'яжучого тіста здійснювали методом розпливу стандартного конусу на вібростолі. З в'яжучого тіста формували кубики 2×2×2 $см^3$. Міцність зразків ШЛВ при стисканні ($R_{ст.}$) визначали на пресі в різні терміни твердіння (рисунок 1). Практично для всіх зразків міцність збільшується в часі за винятком зменшення $R_{ст.}$ ШЛВ на основі гранульованого шлаку «Арселор Mittal Кривий Ріг» і компонентів замішування NaOH і СЛП. Найвища активність зареєстрована для ШЛВ на основі: СЛП і ВДШ ММК (2,5-5,0 мм) і «Запоріжсталь» (>20 мм); метасилікату натрію і ВДШ ММК (2,5-5,0 мм) і середньої проби шлаку ДМК.

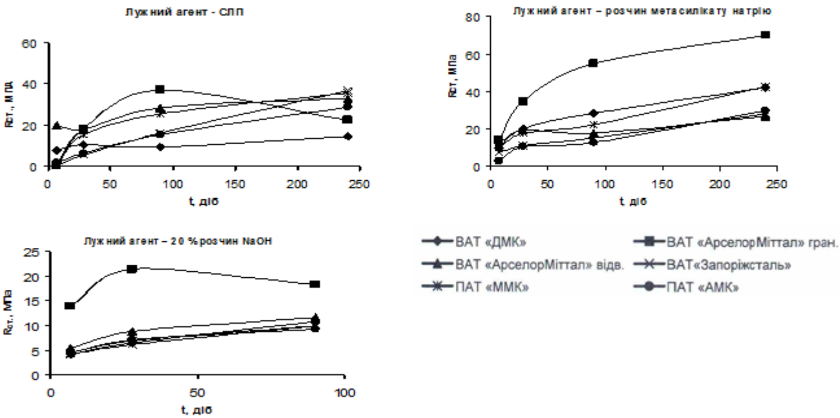

Рисунок 1 – Змінення активності шлаколужних в’яжучих на основі різноманітних агентів замішування

Для підтвердження взаємодії мінералів шлаків з різними лужними агентами замішування визначено мінералогічний склад отриманих зразків ШЛВ. В результаті змішування ВДШ і агенту замішування сформувалися новоутворення представлені мінералами різного походження: алюмосилікатами Са і Mg, карбонатними сполуками і натрійвмісними фазами – продуктами гідратаційного твердіння. Багато з виявлених мінералів раніше не були зареєстровані при твердінні ШЛВ, за винятком карбонатних фаз, донпікоріта, мікрокліна, делаіта. Карбонати: кальцит, доломіт, пірсон – є продуктами переродження частини гідросилікатних новоутворень під дією вуглекислого газу, що призводить до ущільнення структури і підвищення міцності отверділого матеріалу.

Склад мінералів свідчить про одночасну реалізацію контактно-конденсаційного і гідратаційного механізмів твердіння ШЛВ. Контактно-конденсаційний механізм твердіння ШЛВ визначається по збільшенню вмісту високоосновних силікатів Са. На 90 добу твердіння ШЛВ з NaOH зареєстровано істотне збільшення вмісту: ранкініту і окерманіту при використанні шлаків ДМК і «Запоріжсталь»; бредигіту – шлаків ДМК, ММК і гранульованого шлаку «Арселор Mittal Кривий Ріг». Утворюються нові високоосновні мінерали: ларніт (шлак «Арселор Mittal Кривий Ріг» гранульований); хатрурiт, гідроандрадіт, фошагіт («Арселор Mittal Кривий Ріг» відвальний); делаіт (шлак АМК); кілалаіт (шлаки «Запоріжсталь», ММК і АМК). Шлаки можна розташувати в порядку збільшення вмісту β-C_2S, який характеризує їх здатність твердіти по контактно-конденсаційному механізму:

«Запоріжсталь» <«Арселор Mittal Кривий Ріг», гранул. < АМК < ММК < ДМК <«Арселор Mittal Кривий Ріг», відв.

При гідратаційному механізмі твердіння ШЛВ лужний агент реагує з мінералами шлаків і активує їх. Найменшу активність в процесах замішування проявив відвальний шлак ДМК, продукти твердіння якого на 92,5 % складаються з алюмосилікатів Ca і Mg. Присутність мінералів гідратаційного твердіння (гідроандрадіт, фошагіт, кілалаіт, донпікоріт, везувіаніт, делаіт, жісмондін, фторапофіліт, $Ca_4Al_2(OH)_{12}(CO_3)(H_2O)_5$) і відсутність натрійвмісних мінералів свідчить тільки про активацію вихідних сполук шлаків лугом. Наступні реакції гідролізу і гідратації мінералів протікають за участю води. Подібна ситуація характерна для ВДШ «Запоріжсталь» і «Арселор Mittal Кривий Ріг». В останньому випадку масова частка продуктів гідратаційного твердіння і карбонатів найбільша з усіх шлаків – 36,6 %. Наявність у складі новоутворень лужних гідроалюмосилікатів підтверджує те, що NaOH є активним структуростворюючим компонентом цементів. Доменні шлаки можна розташувати в порядку збільшення їх реакційної здатності при взаємодії з лугом:

ДМК <«Арселор Mittal Кривий Ріг», гранул. <ММК <АМК <«Запоріжсталь» <«Арселор Mittal Кривий Ріг», відв.

Реагування з лугом призводить до утворення натрійвмісних мінералів: девітріта, пірсоніта, мусковіта, пектоліта. Відвальний доменний шлак «Арселор Mittal Кривий Ріг» активно бере участь у двох механізмах твердіння. Внесок у перебіг взаємоперетворень мінералів шлаків вносить гідравлічна активність початкових мінералів шлаків, яка найбільш висока для відвальних шлаків «Арселор Mittal Кривий Ріг», АМК, «Запоріжсталь» і ММК (58-72 %).

Визначено основні ознаки отриманих ШЛВ: приналежність до лужно-лужноземельних систем $R_2O–RO–R_2O_3–SiO_2$, водовміщення у вигляді хімічно зв'язаної і цеолітної води, наявність аморфного стану мінералів, гідратаційно-контактно-конденсаційний тип твердіння, гідравлічна стійкість. Прогнозується ряд спеціальних властивостей ШЛВ: тривалість наростання міцності в часі; ущільнення і зміцнення структури в результаті утворення карбонатних фаз; стійкість до сульфатної корозії; жаростійкість у результаті утворення безводних сполук, що відкриває перспективу отримання бетонів цільового призначення на основі ШЛВ з використанням різних шлаків.