

Міністерство освіти і науки України

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«Харківський політехнічний інститут»

Корогодська А. М., Шабанова Г. М.,
Шумейко В. М., Щукіна Л. П., Борисенко О. М.,
Кривобок Р. В., Сахненко М. Д., Лісачук Г. В.

**ШЛАКОВМІСНІ КОМПОЗИЦІЙНІ
МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ДОРОЖНЬОГО
БУДІВНИЦТВА**

Монографія

Одеса

Олді+

2023

Рецензенти:

Д. А. Плугін, доктор технічних наук, професор (УкрДУЗТ);

С. М. Толмачов, доктор технічних наук, професор (ХНАДУ)

Публікується за рішенням Вченої ради НТУ «ХПІ»,
протокол № 9 від 31.10.2023 р.

Шлакoвмісні композиційні матеріали для дорожнього
Ш 68 будівництва : монографія / А. М. Корогодська, Г. М. Шабанова, В. М. Шумейко та ін. – Одеса : Олді+, 2023. – 120 с.

ISBN 978-966-289-778-4

Надано аналіз ситуації, яка склалась в Україні з найбільш поширеними відходами металургійної промисловості – шлаками та запропоновані шляхи вирішення даної проблеми. Наведені результати досліджень щодо отримання раціональних складів шлаколужних в'язучих матеріалів з використанням доменних відвальних та гранульованих шлаків. Відзначено, що залучення до виробництва тротуарної плитки різних груп промислових відходів дозволить розширити сировинну базу вітчизняних підприємств, в 2-4 рази знизити собівартість продукції без зниження її якості і зменшити до 80 % витрати первинних сировинних ресурсів. Завдяки даним розробкам підприємства-генератори відходів, а також утримувачі полігонів зможуть знизити об'єми накопичених відходів і витрати, пов'язані з природоохоронними заходами, що дозволить мінімізувати негативний вплив накопичених відходів на навколишнє середовище і здоров'я людей.

Призначено для наукових співробітників, аспірантів та студентів, які спеціалізуються у галузі тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів.

Авторські права захищені.

Монографію видано за рахунок грантової підтримки Національного фонду досліджень України в рамках проєкту 2021.01/0316 «Розроблення складів композиційних матеріалів для дорожнього будівництва на основі багатотоннажних відходів».

УДК 666.943

ISBN 978-966-289-778-4

© А. М. Корогодська, Г. М. Шабанова,
В. М. Шумейко, А. П. Щукіна,
О. М. Борисенко, Р. В. Кривобок,
М. Д. Сахненко, Г. В. Лісачук, 2023
© НТУ «ХПІ», 2023

ВСТУП

Промисловість будівельних матеріалів – одна з найбільш енерго- та ресурсомістких галузей. Частка сировини у собівартості продукції промисловості будівельних матеріалів сягає 50% і більше. Зниження витрат на виробництво будматеріалів можливе шляхом застосування для виготовлення будівельних матеріалів відходів виробництв та споживання. Встановлено, що використання промислових відходів, багато з яких за своїм складом та властивостями близькі до природної сировини, дозволяє покрити до 40 % потреби будівництва у сировинних ресурсах, на 10–30 % знизити витрати на виготовлення будівельних матеріалів порівняно з їх виробництвом із природної сировини.

Багато розвинених країн, насамперед Японія, США, Німеччина, Іспанія, широко застосовують виробничі відходи для виготовлення будівельних матеріалів. Основними джерелами багатотоннажних відходів у нашій країні є гірничо-збагачувальна, металургійна, хімічна галузі, промисловість будівельних матеріалів, енергетичний та агропромисловий комплекси.

Силікатвмісні відходи, що утворюються як результат промислової діяльності, можна розділити залежно від вмісту в них кислих та лужних оксидів на основні, середні та кислі. Чим більша основність, тим вища гідралічна активність відходів. Більша частина мінеральних відходів складається переважно з

силікатів та алюмосилікатів кальцію та магнію. Це пояснюється тим, що 86,5% маси земної кори становлять природні силікати.

Перше місце за обсягом серед відходів чорної металургії займають доменні, мартенівські, феромарганцеві шлаки, будучи побічним продуктом при виплавці чавуну із залізних руд. Вихід шлаків становить 0,4...0,65 т на 1 т чавуну та 1...200 т на 1 т кольорових металів. У виробництві будівельних матеріалів використовується до 75 % загальної кількості доменних шлаків, особливо в цементній промисловості. Щорічно вона використовує мільйони тонн гранульованого доменного шлаку.

Сталеплавильні шлаки не так широко використовують через їх неоднорідність та непостійний хіміко-мінералогічний склад. Особливою проблемою є застосування шлаків, раніше накопичених у відвалах. Шлаки чорної металургії використовуються, крім шлакопортландцементу, для виготовлення змішаних безцементних в'язучих, заповнювачів для бетонів, шлакової вати, шлакоситалов тощо.

Шлаки та золи теплових електростанцій (ТЕС), що викидаються у відвали до 1 млн т щорічно, використовуються лише на 3...4 % при виробництві будівельних матеріалів та виробів (в'язучих, пористого гравію, газобетону, силікатних виробів, добавок до кераміки тощо). п.), будучи при цьому невичерпним джерелом сировини для промисловості будівельних матеріалів. За орієнтовними підрахунками, у країні щорічно утворюється понад 10 млн т таких відходів.

Таким чином, утилізація відходів промисловості у виробництві будівельних матеріалів є перспективним завданням сьогодення.

Дослідження, результати яких наведені у монографії, проводилися за рахунок грантової підтримки Національного фонду досліджень України в рамках проєкту 2021.01/0316 «Розроблення складів композиційних матеріалів для дорожнього будівництва на основі багатотоннажних відходів».

1. СТАН ВИКОНАННЯ РЕФОРМИ УПРАВЛІННЯ ВІДХОДАМИ В УКРАЇНІ

В Україні ще у 2017 році Кабінетом Міністрів була схвалена Національна стратегія управління відходами до 2030 року (далі «Стратегія»). Ця Стратегія була розроблена насамперед для усунення загроз, які виникли в сфері екологічної, антропогенної та техногенної безпеки і які створюють загрозу для національної безпеки України. Основними чинниками, що призвели до появи такої загрози, названо: експоненціальне зростання обсягів утворення і накопичення відходів, незворотне вилучення природних ресурсів, відсутність ефективних технологій використання відходів як вторинної сировини. Як зазначається в документі, ситуація, викликана вищевказаними чинниками, досягла своєї критичної межі [1].

В Стратегії зазначається, що сучасній Україні й досі притаманна парадигма індустріального суспільного розвитку, для якого характерно зневажливе ставлення до природного середовища, і акцентується на необхідності її зміни на парадигму постіндустріального розвитку. Це передбачає, в першу чергу, нове розуміння проблеми відходів та їх розгляд як джерела вторинних матеріальних та енергетичних ресурсів (ВМР і ВЕР відповідно). В рамки нової парадигми також вкладаються: забезпечення максимального ступеня утилізації і перероблення відходів, продовження використання традиційних методів мінімізації утворення промислових і побутових відходів, впровадження максимально ефективних технологій поводження з відходами.

Європейська інтеграція України, яка здійснюється прискореними темпами, накладає цілу низку обов'язків на нашу Державу і у сфері поводження з відходами як галузі, важливої для безпечного існування сучасного і майбутніх поколінь. Ще в 2015 році Єврокомісія ухвалила план дій переходу до економіки замкненого циклу – моделі, яка є основою стратегії

сталого розвитку країн ЄС. Така модель із циклічно замкненими потоками передбачає впровадження системи управління відходами, кінцевою метою якої є отримання з відходів вторинної матеріальної та/або енергетичної сировини (ВМС і ВЕС відповідно), тобто реалізацію ланцюжку «сировина → вихідні матеріали → продукція → відходи → вторинна сировина». Якщо розкрити ідею «замкненого циклу» відносно до промислових відходів, то це значить, що управління відходами повинно розпочинатися з моменту планування видобутку природних сировинних ресурсів і продовжуватися при проектуванні життєвого циклу продукції. На кожному етапі виникнення відходів мають завчасно плануватися шляхи багаторазового використання природних ресурсів (рециклізації) і методи рециклінгу утворених відходів.

На сьогодні реалізація економічної моделі «замкненого циклу» є проблематичною для України з-за низки викликів, з якими зіткнулася наша країна, і в першу чергу, це – російсько-українська геноцидна війна. Але в той же час наша Держава прагне до європейської та євроатлантичної спільноти, а тому, попри дуже складну економічну ситуацію, розв'язання проблеми управління відходами за принципом «замкненого циклу» є ключовим у вирішенні енерго- та ресурснезалежності держави, економії природних матеріальних та енергетичних ресурсів і віднесено до найбільш актуальних стратегічних пріоритетів державної політики в Україні.

Важливо відзначити, що на виконання Стратегії в Україні розроблені нормативно-правові акти та документи, які базуються виключно на принципах і положеннях відповідних актів європейського законодавства (рамкові директиви Європейського парламенту та Ради про захоронення відходів, про відходи електричного та електронного обладнання, відходи видобувних підприємств тощо), але з урахуванням українських реалій. В цьому напрямку 20.06.2022 року Верховна Рада України ухвалила довгоочікуваний в суспільстві законопроект

№ 2207-1-д «Про управління відходами», а 9 липня 2023 року на основі цього законопроекту набув чинності Закон № 2320-IX від 20.06.2022 р. [2] (закон України «Про відходи» від 05.03.1998 № 187/98-ВР втратив чинності). Новий закон, головною метою якого є поліпшення стану навколишнього середовища та створення необхідної інфраструктури для управління відходами, вводить нормативно-правове регулювання в сфері управління відходами, що відповідає вимогам відповідних директив ЄС. Під новий закон було оприлюднено низку Постанов Кабінету Міністрів України, які регулюють питання управління відходами, зокрема, побутовими відходами та відходами упаковки, а також питання експлуатації полігонів та їх рекультивації, тарифів на послуги з управління відходами, процедур припинення статусу відходів, впровадження регіональних планів управління відходами та ін. Варто звернути увагу на той скорбний факт, що в Україні з'явилися нові види відходів – відходи, що утворились у зв'язку з пошкодженням (руйнуванням) будівель та споруд внаслідок бойових дій, терористичних актів, диверсій або проведенням робіт з ліквідації їх наслідків. Уряд України швидко відреагував на цей виклик і видав Постанову Кабінету Міністрів № 1073 від 27.09.2023 р., яка регулює питання поводження з такою групою відходів [3].

Аналізуючи положення Закону України «Про управління відходами», дуже важливо звернути увагу на так звану ієрархію управління відходами, яка попередньо вже відображалася в Стратегії [1], а тепер закріплена законодавчо (стаття 4 [2]). Ієрархія означає, що шляхи управління будь-якими відходами розташовуються в порядку пріоритетності:

- 1) запобігання утворенню (найвищий ступінь ієрархії);
- 2) підготовка до повторного використання;
- 3) рециклінг;
- 4) відновлення, в тому числі з метою виробництва енергії;

5) видалення у спеціально відведені місця (найнижчий ступінь ієрархії).

Є сенс прокоментувати наведену ієрархію з огляду на термінологію. Для потенційних утворювачів та/або власників відходів *запобігання* утворенню відходів означає, що утворювач або власник уникає утворення відходів, а, коли це неможливо з-за особливостей промислових процесів, зменшує або усуває негативний вплив відходів на здоров'я людей та навколишнє природне середовище. *Підготовка до повторного використання* фактично вимагає створення цілої галузі для очистки та оброблення відходів з подальшим їх поверненням у виробничий цикл різних матеріалів (прикладом цьому є бій склотари, пластику, паперу та їх залучення до процесів виготовлення скла, пластмас, паперу відповідно). Ще одним прикладом є переробка сталеплавильних шлаків для вилучення заліза з метою повторного використання в процесах виробництва сталі. *Рециклінг* передбачає власне використання зазвичай підготовлених відходів, тобто їх пряму утилізацію в інших виробництвах. До рециклінгу певною мірою можна віднести й утилізацію відходів для отримання з них вторинних матеріальних та енергетичних ресурсів. Прикладами такого рециклінгу є використання термооброблених відходів вуглезбагачення як вторинного матеріального ресурсу (ВМР), нетермооброблених відходів вуглезбагачення як вторинного енергетичного ресурсу (ВЕР) у складах керамічних мас для виготовлення лицьової і рядової цегли [4]). *Відновлення* включає інші операції, відмінні від прямої утилізації у конкретних виробництвах, наприклад, спалювання високовуглецевих відходів збагачення вугілля з метою отримання теплової енергії. Найнижчим ступенем ієрархії відходів є їх *видалення в спеціально обладнані місця* і лише у випадку, якщо неможливо виконати попередні ступені ієрархії, наприклад, захоронення на полігонах, які відповідають вимогам екологічної безпеки.

Ще однією важливою стороною Закону України «Про

управління відходами» є запровадження системи розширеної відповідальності «виробника» відходів. Введено принцип «забруднювач платить», суть якого в тому, що утворювач або власник відходів сам покриває витрати на запобігання утворенню відходів, їх збирання, перевезення та оброблення, включаючи витрати на створення та утримання об'єктів оброблення відходів. Хоча заради справедливості треба зазначити, що цей принцип частково працював і до сьогодні. Це спонукатиме утворювачів відходів, для яких це є об'єктивною реальністю (видобувні галузі промисловості, металургійні підприємства, ТЕЦ та ін.) активно працювати в напрямку утилізації утворених і накопичуваних відходів.

Реформа управління відходами в Україні та новий Закон «Про управління відходами» закріплюють інформаційну систему управління відходами (стаття 46), гармонізованої з міжнародними системами. Ця система є державною власністю і по суті означає ведення і підтримку електронних баз даних стосовно різних груп відходів, в яких ведеться облік, звітність, узагальнення та аналіз інформації у сфері управління відходами. Функції контролю за такою звітністю надано центральному органу виконавчої влади, що реалізує державну політику у сфері управління відходами.

Узагальнюючи наведену інформацію, можна стверджувати, що реформа управління відходами в сучасній Україні є посправжньому історичною подією. Вона передбачає використання новітніх підходів до збору, сортування, переробки та утилізації відходів, узгодження принципів роботи з відходами з європейськими стандартами, а її успішне впровадження сприятиме збереженню природних ресурсів, зменшенню забруднення довкілля та розвитку української економіки.

2. ЕКОЛОГІЧНИЙ І СОЦІАЛЬНИЙ АСПЕКТИ ПРОБЛЕМИ ВІДХОДІВ

Проблемі відходів приділяється багато уваги тому, що вона безпосередньо пов'язана з охороною довкілля і здоров'я людей. Практично нешкідливих відходів не існує, і вони є дуже небезпечним екологічним чинником. Недаремно існує дворівнева класифікація відходів за ступенем їх небезпеки для екосистеми та здоров'я людей – нетоксичні і токсичні. Екотоксичні відходи у навколишньому середовищі представляють загрозу в результаті накопичення в харчовому ланцюжку або можуть чинити негативний вплив на біологічні об'єкти. Для токсичних відходів існує класифікація, що використовується в гігієнічній практиці, згідно з якою виділяються 4 класи небезпеки за ступенем впливу на екосистеми, періодом їх відновлення та гранично допустимими концентраціями високотоксичних речовин. Перший клас – *дуже небезпечні відходи* – порушують екологічні системи незворотно, містять у своєму складі ртуть, оксид миш'яку As_2O_3 , сулему $HgCl_2$ та інші високотоксичні речовини (гальванічні шлами, ртутьвмісні прилади). Другий клас – *високонебезпечні відходи* – порушують екосистему, період її відновлення становить не менше 30 років після усунення джерела впливу. Містять хлориди міді, ніколу, нітрат свинцю (відпрацьовані акумулятори). Третій клас – *помірно небезпечні відходи* – період відновлення екосистеми становить 10 років після усунення джерела впливу. До цього класу відходів відносяться ті, що містять, наприклад, сульфат $CuSO_4$ та оксалат міді CuC_2O_4 , оксиди свинцю (свинець відпрацьованих акумуляторів, відпрацьовані мастила). Четвертий клас представляють *малонебезпечні відходи*, які порушують екосистему з періодом її відновлення протягом трьох років (автомобільні шини, деревно-стружкові плити з вмістом сульфату мангану, фосфатів, сульфату і хлориду цинку тощо [5]).

Для того, щоб оцінити масштабність проблеми відходів в

Україні звернемося до офіційної статистичної інформації, представленої інфографікою на рис. 1, яка створена за даними Держстату України станом на 28.08.2021 року.



■ утворені, млн т ■ утилізовані, млн т ■ спалені, млн т ■ видалені у відведені місця, млн т ■ загальний обсяг накопичених відходів, млн т

Рисунок 1 – Поводження з відходами в Україні у 2010-2020 роках (за даними аналітичного порталу «Слово і діло» [6])

Статистичні дані надає Міністерство захисту довкілля та природних ресурсів України, і для коректності аналізуються вони за 10-ліття без урахування тимчасово окупованих територій АР Крим, м. Севастополя і частин Донецької і Луганської областей. Важливо зазначити, що в інфографіці представлені усі види відходів – промислові, побутові, сільськогосподарські та багато інших усіх чотирьох класів небезпеки. З наведеного рисунку можна побачити, що в Україні щорічно утворюється майже півмільярда відходів, і цей показник протягом 10-ліття має тенденцію до зростання. Виключення становить період 2014-2018 рр., коли обсяг утворених відходів зменшився. Але такий стан справ не є результатом вжитих заходів з утилізації відходів, а скоріше, відображає уповільнення промислового виробництва за причини

гібридної війни Росії проти України того періоду і, як наслідок, порушення економічних зв'язків у промисловості. Такий висновок підтверджується інформацією, наведеною в [1]. Так, у 2015 році у порівнянні з 2013 роком відбулося загальне скорочення утворення промислових відходів від 445,3 млн т до 312,3 млн т. При цьому відбулося скорочення на 32 % обсягів утворення відходів гірничодобувної промисловості, на 24 % – виробничих відходів, на 29 % – відходів теплоенергетики тощо.

Згідно з рис. 1 тенденцію до зростання має показник загального обсягу накопичених у відходів – з 13 млрд 220 млн т у 2010 році до 15 млрд 335 млн т у 2020 році. Це логічно, враховуючи, що показник утилізованих відходів в цілому по країні зменшується. Також зовсім невеликий обсяг відходів в Україні спалюють, в тому числі з отриманням енергії – в середньому 1 млн т на рік.

Якщо порівняти ситуацію з поводження з відходами в цілому по ЄС і в Україні, аналізуючи дані 2016 року, то країни ЄС видалили у спеціально відведені місця 28 % відходів, з 26 % отримали енергію при спалюванні, 17 % направили на біокомпостування (побутові відходи) і 30 % переробили на вторинні ресурси. В Україні переробили лише 3 % відходів і 5 % спалили з отриманням енергії, вся решта (92 %) була спрямована на ліквідацію [4]. Ці дані показують масштаби техногенного навантаження на природне середовище в нашій країні, яке є безпрецедентним.

З наведених статистичних даних, відображених на рис. 1, можна зробити такі висновки:

- утворення відходів I-IV класів в абсолютному вираженні показує тенденцію до зростання. Враховуючи природне скорочення населення України в питомому вираженні зростання дуже суттєве (від 8251 кг/людину у 2014 році до 11000 кг у 2020 році). Ця тенденція поглиблюється, зважаючи на скорочення наявного в Україні населення за причини війни;

- більша частина відходів I-IV класів видалається і зберігається на звалищах або спеціально обладнаних полігонах, суттєво менша - утилізується. При цьому розрив між видаленими та утилізованими відходами з роками збільшується.

Як було зазначено вище, жоден з відходів не є безпечним. Навіть при складуванні малонебезпечних відходів період відновлення екосистеми після їх утилізації становить 3 роки, дуже небезпечні відходи порушують екологічні системи незворотно. Так, наприклад, один гектар відвалів металургійних шлаків «отрує» 5 Га сусідніх земель, відвали виділяють у атмосферу мільйони кубометрів $\text{SO}_2 \uparrow$, $\text{CO}_2 \uparrow$ і $\text{H}_2\text{S} \uparrow$. З відвалів золошлакових відходів ТЕС, які знаходяться на поверхні ґрунту, активно окислюються, виділяються і руйнуються під атмосферним впливом, у ґрунт мігрують мікродомішки, які являють собою розчинні сполуки важких рідкісних металів (Cd, Sc, Zn, V, Ni, Co) [7]. Такі ґрунти є забрудненими на багато років, а при розумному підході золошлакові відходи ТЕС можна розглядати як вторинну сировину для виробництва концентратів важких рідкісних металів і ферросплавів. Складність проблеми відходів також посилюється необхідністю виділення земельних ділянок під звалища і полігони, а також фінансових витрат на будівництво полігонів, їх утримання, захоронення відходів або рекультивацію земель.

Зважаючи на наведену в даному розділі інформацію, можна заключити, що суть вирішення проблеми відходів в Україні полягає не тільки в запобіганні їх утворення, але й в забезпеченні поступового зменшення сумарної величини антропогенного впливу відходів на стан природнього середовища і людину. Це може бути зроблено за рахунок збільшення долі вторинного ресурсовикористання, розробки найкращих доступних технологій для утилізації відходів, що слід розглядати як довготривалу стратегію розвитку економіки України.

Основну причину критичної ситуації, що склалася з відходами в Україні, автори робіт [8, 9] бачать у високій питомій вазі гірсько-металургійного та енергетичного комплексів з крупнотоннажними потоками сировини й відходів. Це вказує на пріоритетність розгляду саме цих груп відходів як вторинних матеріальних ресурсів для силікатних технологій, зокрема технологій в'язучих матеріалів для будівельної індустрії.

3. ВІДХОДИ ЧОРНОЇ МЕТАЛУРГІЇ ЯК ВТОРИННІ СИРОВИННІ РЕСУРСИ В ТЕХНОЛОГІЇ В'ЯЖУЧИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ БУДІВЕЛЬНОЇ ІНДУСТРІЇ

3.1 Характеристика і використання металургійних шлаків в технології в'язучих речовин

Виробництво чорних металів поділяється на такі підвиди:

- агломераційне виробництво;
- доменне виробництво;
- сталеплавильне виробництво;
- прокатне виробництво;
- виробництво ферросплавів;
- виробництво труб.

Серед усіх названих видів металургійних виробництв найбільша доля відходів утворюється у доменному і сталеплавильному процесах у вигляді шлаків і шламів. Шлаки утворюються як побічний продукт процесу плавки залізорудних шихт у домнах або чавуну у сталеплавильних печах, а шлами – в результаті очищення в апаратах мокрого типу технологічних газів, утворюваних у процесах плавки.

Шлами металургійних виробництв є залізовмісними відходами і містять оксиди феруму (FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3) в таких кількостях: сталеплавильний шлам – 84...88 %, доменний шлам – 59...63 %, червоний шлам виробництва глинозему способом Байера – 45 %, сухим способом – 38 %. Не вдаючись до подробиць, зауважимо, що залізовмісні шлами утилізуються більшою часткою в металургійному виробництві: як добавка в шихту агломераційного виробництва; для отримання окатишів із зв'язкою (бентонітом), які служать сировиною для виплавки сталі у мартенівських чи електродугових печах. Інші варіанти утилізації залізовмісних шламів як відходів з високим вмістом оксидів заліза, що є хромофорами: добавка у виробництві кольорових цементів, добавка до сировини у виробництві

червоної цегли (силікатної і керамічної), виробництво барвників, а також коригуюча добавка у виробництві цементу [10].

Основним видом відходів чорної металургії є *шлаки*. Вони утворюються у великих кількостях в доменних і сталеплавильних процесах, і саме цим відходам належить перше місце за об'ємом утворення і значущості для промисловості та економіки країни в цілому. Мінімальний теоретичний вихід шлаку для доменних печей, що працюють на коксі Донецького вугільного басейну становить близько 240 – 260 кг/т чавуну, з-за цілого ряду технологічних причин фактичний вихід шлаку значно вище теоретичного і складає в середньому близько 600 – 700 кг/т чавуну [11, 12]. Питомий вихід сталеплавильних шлаків на одну тонну сталі залежно від задіяного процесу плавки становить: 120 – 250 кг для мартенівських печей, 60 – 120 кг – для електродугових, 150 – 200 – для кисневий конвертерів. В середньому вихід сталеплавильних шлаків становить 150 кг/т сталі), але ж за іншими даними сталеплавильні шлаки підприємств України становлять 30 % обсягів випуску сталі, що все одно значно менше за доменні шлаки [9].

В даному аналітичному огляді на основі вивчення вітчизняних і закордонних джерел науково-технічної інформації зроблено спробу узагальнити дані стосовно напрямків використання таких відходів з виділенням їх потенціалу саме для технологій в'язучих матеріалів для будівництва (табл. 1). Як можна побачити, *доменні шлаки* поділяються на гранульовані і відвальні, при цьому близько 80 % доменних шлаків гранулюють, і для підприємств цей процес розглядається як їх попередня обробка. Гранульований шлак є настільки цінною техногенною сировиною для інших виробництв, що вважається окремою товарною групою (продукцією) гірничо-металургійного комплексу України і навіть експортується [13]. Шлаки гранулюють різними способами: 15–20 % з них переробляють мокрим способом, а 77 % – найкращим на сьогодні напівсухим способом на гідрожолобних установках.

Таблиця 1 – Напрямки використання шлаків чорної металургії

Вид шлаку	Матеріали та виробы на основі відходів	Функція відходів	Основні сфери використання матеріалів та виробів	Особливості технологій і використання
Доменні шлаки				
Гранульовані	Будівельні цементи	АМД (до 15 %), основний компонент ШПЦ (60–80 %)	Бетонні і залізобетонні виробы, кам'яна кладка, штукатурне в'язуче, злітно-посадочні смуги, автомобільні дороги, підводні бетонні споруди, жаростійкі бетони	При виробництві клинкеру сухим способом може бути компонентом сировинної суміші
	Сульфатно-шлакові, вапняно-шлакові, шлаколужні цементы (безклинкерні в'язучі)	Основна сировина	Штучні бетонні будівельні виробы	Потрібні активізатори тверднення
Шлаковий щебінь і пісок	Заповнювач для бетонів (заміник щебеню з гірських порід), матеріал отримання шлаковати	Виробництво залізобетонів, гіпсошлакових прокатних дорожніх будівництво, виробництво шлаковати	Шлаки мають бути стійкими до різних видів розпаду, зокрема силікатного. Якщо потрібно, їх «стабілізують», наприклад, грануляцією	

Шлакова пемза	Легкий пористий заповнювач	Конструкційні легкобетонні, конструкційно-теплоізоляційні і теплоізоляційні бетони і вироби	Вартість панелей на 10 % менша, ніж з керамзитобетону і з гранітним щебенем. Придатні не схильні до сілікатного розпаду шлаки
Шлаковата	Компонент шихти	Промислове будівництво, в тому числі теплотехнічних агрегатів (може ізолювати поверхні, які нагріваються до 700 ° С)	Кращими є кислі і нейтральні шлаки Звуко- і теплоізоляційний матеріал
Шлакове литво	Основний сировинний компонент	Дорожня лига брушатка для автомобільних доріг, підлог промислових будівель; бетонні литі труби	Кращими є кислі і нейтральні шлаки
Шлакситали	Компонент шихти	Промислове і цивільне будівництво (облицювання стін, підлоги, підвіконня), елементи машин (ткацькі станки)	Виготовляється за технологією ситалів завичай чорного або білого кольору
Шлакове скло	Барвник, глушник	Склотара, візерунчасте скло, склоблоки, марблін, авантюринове скло, мозайка	Виготовляється за технологією скла

Відвальні	Будівельні цементи	Сировинний компонент суміші при отриманні ШПЦ	Бетони, кам'яна кладка, шпугагурне в'язуче, автомобільні дороги	При виробництві клінкеру сухим способом
	Шлаковий щебінь і пісок	Заповнювач для бетонів, вихідний для матеріал отримання шлаковати	Виробництво бетонів і залізобетонів; дорожнє будівництво, засипка фундаментів і підлоги промислових будівель, виробництво шлаковати	Відрізняється від гранульованих шлаків різновидом дробильно-сортувальних установок
	Сульфатно-шлакові, вапняно-шлакові, шлаколуужні цементи (безклінкерні в'язучі)	Основна сировина	Штучні бетонні будівельні вироби	Потрібні активізатори тверднення і автоклавна обробка
Сталеплавильні шлаки				
Мартенівські, електросталеві, киснево-конверторні	Чорні метали	Флюс в шихті доменних печей, вагранок, компонент агломераційних сумішей	Чорна металургія (плавка металів, агломераційне виробництво)	
	Шлаковий щебінь і порошок	Заповнювач і наповнювач бетонів і асфальтобетонів	Дорожнє будівництво, підлоги промислових будівель	

Бетони автоклавного тверднення	В'язучий компонент сировинної суміші	Штучні будівельні вироби	Потрібні активізатори тверднення
Шлаковата	Компонент шихти	Промислове будівництво (звуко- і теплоізоляційний матеріал)	
Будівельні цементи	Компонент сировинної суміші для ШПЦ	Бетони для будівництва споруд і доріг	Виробництво клінкеру сухим способом
Цементні бетони	Мікронаповночі	Бетони для будівництва споруд	Тонкозмелені шлаки, які мають гідрравлічну активність
Вапняні добрива	Корегування ґрунтів	Сільське господарство	У вигляді шлакової муки
Примітка. АМД – активна мінеральна добавка, ШПЦ – шлакопортландцемент			

Найбільш прогресивним на сьогодні способом грануляції, який економить як капітальні (на 55 %), так і експлуатаційні (на 45 %) витрати на цей процес, а також покращує гідралічні властивості шлаків, є придоменна переробка шлакових розплавів (така має місце на комбінаті «Криворіжсталь»). Така переробка збільшує вміст склофази у шлаках до 95 %, а це покращує їх гідралічну активність. Як коментар до табл. 1, зазначимо наступне. Для виробництва цементу витрачається приблизно

72 % доменних гранульованих шлаків від їх загального випуску, тому що останні з великим успіхом замінюють дорогий клінкер і покращують техніко-економічні показники виробництва. Так, при виготовленні шлакопортландцементу (ШПЦ) паливно-енергетичні витрати на одиницю продукції знижуються на 20 – 25 %, собівартість – на 25 – 30 %. До того ж відомо, що ШПЦ з-за меншої кількості клінкеру більш солестійкий, ніж портландцемент, з використанням ШПЦ побудована ГРЕС на Дніпрі і багато підприємств чорної металургії. Це пояснюється тим, що при його твердненні виділяється $\text{Ca}(\text{OH})_2$, який вступає в реакцію з солями, розчиненими в агресивних середовищах.

При отриманні шлакового щебеню рідкий доменний шлак переробляють на литий щебінь традиційним траншейним способом, який забезпечує однорідність і міцність матеріалу. Собівартість отриманого щебеню в 2 рази нижча за собівартість щебеню з гірських порід навіть місцевих кам'яних кар'єрів, а шлаковий пісок в 4 рази дешевший за видобувний.

Шлакове литво являє собою штучні вироби, наприклад, брущатку, які формуються безпосередньо зі шлакового розплаву з подальшою кристалізацією. Строки експлуатації доріг з брущаткою зі шлакового литва більше, ніж асфальтованих і цементно-бетонних, а собівартість суттєво менша. Але на сьогодні немає надійних конструктивних рішень щодо обладнання для такого лиття, і тому використовується

трудомісткий полігонний спосіб отримання виробів, описаний для бруцатки автором [12].

Якщо розглядати відвальні доменні шлаки, то слід зазначити, що вони є закристалізованими матеріалами з низьким вмістом активної склофази і складаються з кристалічних фаз, не здатних тверднути за температур 20–100 ° С. Серед кристалічних фаз, здатних до тверднення за нормальних умов, присутній β -C₂S, який є низькоактивним і твердне повільно. Тому в основному виробни на основі в'язучих з використанням відвальних шлаків потребують спеціальних умов тверднення, зокрема автоклавного способу, і це, звичайно ж, здорожує будь-яку технологію. В той же час є позитивні особливості використання відвальних шлаків, Так, наприклад, слід особливо підкреслити, що шлаковий щебінь з відвальних доменних шлаків у основі доріг за рахунок гідравлічної активності дрібних часток шлаку з часом цементується і перетворюється на дуже міцну монолітну бетонну підкладку, що вельми вигідно відрізняє шлак від інших видів щебеню.

Сталеплавильні шлаки залежно від способу виробництва сталі поділяються на мартенівські (60 % від загальної кількості утворених шлаків), електросталеплавильні і киснево-конвертерні (35 % від загальної кількості). Найменше за всіх утворюється шлаків виробництва сталі в електродугових печах (електросталеплавильних) [14]. Майже всі шлаки є основними, лише 1 % від мартенівських шлаків – кислі, в яких багато склофази. З-за особливостей виробництва сталі переважна більшість шлаків – високоосновні, тому при охолодженні майже повністю кристалізуються з утворенням багатьох фаз, серед яких присутні гідравлічно активні C₃S і C₂S.

На відміну від доменних шлаків сталеплавильні зазвичай відправляються у відвали, а утилізуються приблизно на 25–30 %, що є незадовільним показником. В основному вони є джерелом здобуття вторинного металу, залізофлюсу для вагранок (6 % загального обсягу), агломераційного виробництва, щебеню

(21 %), добрив (1,5 %) [9]. Ступінь використання сталеплавильних шлаків для виробництва в'язучих матеріалів низький.

Хімічний і мінералогічний склад шлаків чорної металургії. Хімічний склад шлаків досить складний, може містити до 30 хімічних елементів, але в основному представлений чотирма оксидами: CaO (\approx 30 %), MgO (0 – 18 %), Al₂O₃ (5 – 23 %), SiO₂ (30 – 40 %). В доменних шлаках оксиди феруму містяться в них у відносно невеликій кількості (0,2 – 0,6 %), оксиди мангану становлять до 1 % і сірки – 0,5 – 3,0 %. Сталеплавильні шлаки містять до 20 % оксидів феруму і навіть металічне залізо, а також до 10 % оксидів мангану. Залежно від вмісту оксиду кальцію шлаки поділяють на такі групи: основні (43 – 50 % CaO, до 10 % Al₂O₃), нейтральні (42 – 48 % CaO) і кислі (35 – 42 % CaO, більше 10 % Al₂O₃). Якщо говорити про шлакопортландценти, то у загальному випадку на їх будівельно-технічні властивості основні шлаки впливають краще, ніж кислі. Хімічний склад шлаків залежить від використовуваної руди і виду палива (деревне вугілля чи кокс). Важливо зазначити, що шлаки майже усіх металургійних комбінатів України є основними (46 – 49 % CaO і до 10 % Al₂O₃), утворюються при виплавці криворізьких руд на високосірчаному коксі з донецького вугілля. Виключення становлять кислі шлаки заводу «Азовсталь», що утворюються при плавці керченських руд.

Зазначені вище особливості хімічного складу шлакових відходів визначають і мінералогію повільно охолоджених доменних і сталеплавильних шлаків, а саме кристалізацію фаз, що відносяться до систем CaO – SiO₂, CaO – MgO – SiO₂ і CaO – Al₂O₃ – SiO₂. Основні з цих фаз: анортит CaO·Al₂O₃·2SiO₂ і діопсид CaO·MgO·2SiO₂ в кислих шлаках, а в нейтральних і основних – геленіт 2CaO·Al₂O₃·SiO₂, окерманіт 2CaO·MgO·2SiO₂, мервініт 3CaO·MgO·2SiO₂, тверді розчини геленіту та окерманіту (меліліт), двокальцієвий силікат 2CaO·SiO₂ та ін. Фазовий склад сталеплавильних шлаків ще складніший, тому що оксиди феруму

і мангану, сірка утворюють тверді розчини з основними фазами, а за значного вмісту можуть виділятися як самостійні фази – ферумвмісні, сульфідні, манганвмісні. Авторами роботи [15] при визначенні класу небезпеки фракцій відвальних доменних шлаків українських підприємств зазначається про наявність в їх фазовому складі великої кількості кристалічних фаз, серед яких є і гідравлічно активні: бредигіт $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$, окерманіт $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, псевдовластоніт CaSiO_3 і ларніт $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$. Автори встановили, що всі досліджені фракції доменних шлаків належать до III класу небезпеки (помірно небезпечні) і можуть використовуватися як сорбенти при очищенні стічних вод та вторинна сировина у виробництві в'язучих матеріалів при випалюванні й гідратації, що забезпечує зниження вмісту токсичних компонентів у готовій продукції до відповідності IV класу небезпеки.

Практично у всіх шлаках разом з продуктами їх кристалізації в тій чи іншій кількості міститься склофаза. Скловидний стан сприяє прояву в'язучих властивостей шлаків, кристалічні шлаки мають активність лише за наявності катализаторів (активізаторів). Шлакове скло є термодинамічно нестійкою фазою, має великий запас внутрішньої енергії і саме тому воно інтенсивніше взаємодіє з водою, ніж кристали. Отже, з точки зору в'язучих речовин наявність склофази є позитивним фактором, який визначає хімічну активність шлаків. Шлаки, що гранулюються за межами доменного цеху, містять скловидної фази не більше 75 – 80%, шлаки придоменної грануляції – 92 – 98%. Це одна з причин більш високої гідравлічної активності шлаків придоменної грануляції. Таким чином, переробка вогненно-рідкого шлаку таким способом вигідна як для металургійної, так і для цементної промисловості. В загальному випадку основні шлакові скла мають більшу гідравлічну активність, ніж кислі.

При оцінці технологічної якості шлаків для отримання в'язучих речовин використовують такі критерії, як модуль

основності M_0 і коефіцієнт якості K (хімічний склад виражається в мас. %):

$$M_0 = \frac{\sum RO}{\sum RO_2, R_2O_3}$$

$$K = \frac{\sum CaO, MgO, Al_2O_3}{\sum SiO_2, TiO_2}$$

Якщо оксид магнію міститься у шлаку в кількості більше 10 %, то друга формула трансформується в таку [12]:

$$K = \frac{\sum CaO, Al_2O_3 + 10}{\sum SiO_2, TiO_2 + (MgO - 10)}$$

Основні шлаки мають $M_0 > 1$, в нейтральних $M_0 = 1$, а в кислих – $M_0 < 1$. За коефіцієнтом якості шлаки поділяють на 3 сорти, чим більше K , тим краще технологічна якість шлаку з точки зору хімічної активності. Для шлаку першого сорту $K \geq 1,65$, другого – не менше 1,45, третього – не менше 1,2.

3.2 Напрямки сучасних досліджень при розробці утилізаційних технологій з використанням шлаків чорної металургії

При визначенні сучасних напрямків досліджень у сфері переробки та утилізації шлаків чорної металургії бібліографічний пошук здійснювався за останні 5 років з використанням ресурсів бази даних Web of Science, пошукових систем GoogleScholar і BASE, електронного каталогу DOAJ, бібліографічної бази даних WorldCat. Розглядалися опубліковані роботи в напрямку використання шлаків чорної металургії в технології різних в'язучих речовин і бетонів.

Представляє інтерес інформація, отримана з платформи Web of Science, яка узагальнює результати пошуку за заданою темою

з 2019 по 2023 рр. (на 23.08.23 р. було знайдено 116 публікацій, серед яких більше 90 % становлять наукові статті дослідницького характеру). Кількість публікацій у цій сфері неспинно зростає, що свідчить про актуальність теми. Якщо проаналізувати публікації за країнами, де проводилися дослідження, то виявляється наступна ситуація. Найбільш активно, судячи по кількості публікацій, питаннями створення утилізаційних технологій займаються такі країни, як Індія (20,7 %), Туреччина (12,8 %), Китай (8,6 %), Малайзія та Австралія (по 7,8 %). Серед інших країн можна виділити Англію і Південну Корею (по 5,1 %), США мають лише 4,3 % досліджень. Європейські країни (Чехія, Франція, Фінляндія, Угорщина, Італія, Нідерланди, Бельгія, Румунія, Словаччина) мають низький відсоток - від 0,9 до 1,7 %. Цікаво, що Україна за цим показником знаходиться на одному рівні з країнами ЄС, але серед них виділяється Польща, до речі, країна з розвинутою металургійною промисловістю (5,1 % публікацій). Схожа тенденція спостерігається, якщо проаналізувати результати за 2023 рік (разом 18 статей): Україна - 5,5 % (як і Франція), Польща, Чехія; США та Індія - по 11 %, а найбільший відсоток публікацій належить Туреччині - 22,2 %. Виходячи з цього, при визначенні напрямків утилізації шлаків чорної металургії основну увагу було приділено оглядовим статтям, які узагальнюють дослідження різних вчених, опублікованих науковими колективами країн, що демонструють пріоритет у публікаційній активності.

Бразильські та іспанські вчені, розглядаючи сфери використання доменного гранульованого шлаку, зосереджують увагу на його застосуванні у тонкомеленому вигляді (GGBFS) у складі цементних композитів для використання в дорожніх покриттях. Вони зазначають, що сучасні інновації в будівництві доріг зосереджені на використанні модифікованих асфальтових матеріалів, які стають звичайною практикою в багатьох країнах. Зроблено висновок, що шлак є дуже корисним для заміни до

60 % цементу при застосуванні в тротуарних виробках, тому що призводить до підвищення стійкості до стирання та міцності при стиску. Зазначається також про використання шлаків для стабілізації ґрунтів [16].

Турецькі вчені у своєму огляді приділяють увагу цементним композиціям високої міцності для підвищення сейсмостійкості будівель. Наприклад, бетон з межею міцності при стиску більше 120 МПа і на вигин більше 15 МПа (при економії 25 % цементу) можна отримати з композитів на основі гранульованого доменного шлаку і золи рисового лушпиння за різних умов тверднення, в тому числі нормальних умов [17]. Розглядаються також такі способи утилізації доменних і сталеливарних шлаків, як рекуперація відпрацьованого тепла, заміна клінкеру у виробництві цементу. Новою тенденцією щодо використання цих відходів при виробництві продукції з вищою доданою вартістю є керамічні матеріали будівельно-технічного призначення, наприклад, для покриття підлог в промислових спорудах [18].

Індійськими вченими зроблено критичний огляд використання доменного гранульованого шлаку в геотехнічних цілях. Наголошується, що стабілізація ґрунтів, зокрема при будівництві доріг, є актуальним завданням для Індії [19]. Шлак використовують у порошкоподібному стані заданої дисперсності в комбінації з різними слабкими і проблемними ґрунтами. Зазначається, що GGBFS сумісний з усіма типами ґрунтів і, завдячуючи цьому, забезпечує процес стабілізації ґрунту на місці. Колективом малазійських, румунських та індонезійських вчених зроблено огляд [20], в якому вказується на можливість ефективного використання GGBFS разом з летючою золою для стабілізації ґрунту методом геополімеризації. Обидва відходи розглядаються як прекурсори для синтезу речовин, зміцнюючих ґрунти, а метод використовує лужну активацію відходів для створення цементних продуктів всередині оброблених глинистих ґрунтів, покращуючи їх фізико-механічні характеристики. Такі

лужно-активовані в'яжучі є альтернативою звичайним цементам при їх застосуванні для стабілізації ґрунтів.

Автори роботи [21] при комплексному огляді гранульованого доменного шлаку у виробництві бетону інтерпретують взаємозв'язок між хімічним складом GGBFS, реакціями гідратації і теплою гідратації, пояснюють природу збільшення міцності та довговічності шлаковмісних цементів. Зазначається, що покращення механічних характеристик бетонів (міцність при стиску, згині і розриві), а також показників довговічності (суха усадка, проникність, проникнення хлоридів і кислотна дія) відбувається за рахунок пуццоланової реакції GGBFS та заповнення шлаком мікропустот. Тепло гідратації зменшується із заміщенням GGBFS, оскільки пуццоланова реакція протікає повільніше порівняно з гідратацією цементу.

Колективом китайських дослідників [22] опублікований огляд, де розглядається питання комплексної та повної утилізації гранульованих доменних шлаків в Китаї. На сьогодні коефіцієнт використання вітчизняних доменних шлаків становить понад 80 %, що китайці вважають невисоким показником. Розглядається поточна ситуація і поряд з традиційними напрямками використання цього техногенного матеріалу (цемент, гіпс, мікронізований порошок доменного шлаку, добавка для бетону, пустотіла цегла, шлакостружечні плити, сита, шлаковата, щебінь тощо), розглядаються й нові, іноді навіть неочікувані напрямки його утилізації. Зазначається про виробництво зі шлаків кремнеземного добрива для росту рису, титанвмісний доменний шлак може використовуватися для приготування фотокаталітичних матеріалів для очищення стічних вод, зі шлаку можна отримувати технічну піносклокераміку шляхом швидкого спікання доменного шлаку з високим вмістом титану і відходів скла, використовуючи при цьому також спінювач (SiC) і флюс (буру кристалічну). Автори огляду також вказують на першу в світі нову технологію застосування доменного шлаку для покриття морського дна

(компанія Nippon Steel Pipe), щоб запобігти накопиченню на дні колоїдів. Дрібнозернистий доменний шлак укладається на морське дно, покрите колоїдним шламом або мулом, зберігаючи морське дно трохи лужним (рН 8,5) і запобігаючи утворенню сірководню. Ця технологія зменшує утворення фосфатів у морі та оксидів азоту і захищає середовище проживання поблизу узбережжя. Оскільки доменний шлак містить силікати, які є важливими поживними речовинами для росту рослин у воді, вони можуть сприяти розмноженню діатомових водоростей у морській воді, що є позитивним екологічним чинником.

Українські вчені пропонують використовувати відвальні шлаки чорної металургії як сорбент для очищення стічних вод [15], а також відвальний доменний шлак – для отримання шлакопортландцементного клінкеру і шлакопортландцементу з певною підготовкою шлаку (розсівом на фракції для виділення найбільш радіаційно безпечної) [23]. Оскільки в Україні відвальних шлаків накопичені мільйони тонн, то способам утилізації саме таких шлаків присвячена розробка українських вчених, представлена в роботі [24]. Автори наголошують, що в першу чергу слід переробляти саме відвальні шлаки і пропонують нові схеми переробки відвальних доменних шлаків і суміші доменних і мартенівських шлаків. Схема переробки відвальних доменних шлаків передбачає відділення магнітної фракції, щебеню і подальший тонкий помел залишку (немагнітної фракції) у струминному млині для отримання тонких порошоків з різною питомою поверхнею для їх використання як в'язучої речовини у будівельних розчинах або як мікрозаповнювача для підвищення якості бетонів. Переробка суміші доменних і сталеплавильних відвальних шлаків передбачає, окрім отримання металізованої фракції для металургійного переділу, пилоподібної фракції як добавки до цементу і будівельного щебеню (5 – 10 мм). Перевага цієї схеми полягає в тому, що вона може бути використана для переробки будь-яких відвальних шлаків і навіть таких, як шлакова гора в

Азовському морі, утворена викидами шлаків підприємством «Азовсталь».

Колектив малазійських вчених [25] досліджував механічні властивості і довговічність бетонів на основі меленого гранульованого доменного шлаку, його окремих композицій із паливною золою як пуццоланом (так звані геобетони) і цементом. Основною метою було оцінити дію різних типів хімічних активаторів (комерційних і отриманих з побічних продуктів) для активації GGBS або вищезазначених композицій на основі шлаку. Комерційними лужними активаторами слугували активатори на основі гідроксиду, силікату, карбонату та оксиду лужних металів, як активатори з побічних продуктів досліджувалися багаті кальцієм речовини, а також лужні середовища, що містять глинозем і кремнезем. Авторами стверджується, що тип лужних активаторів відіграє важливу роль в активації як геополімеру (власне GGBS), так і його лужно-активованих композицій. Цікавою є своєрідна класифікація активаторів за механізмом дії, яку наводять автори: 1) сильні луги; 2) активатори на основі силікатів; 3) солі слабких кислот (MCO_3 , MSO_3 , MF , де M – лужні метали); 4) солі сильних кислот (MSO_4); 5) активатори на основі алюмінатів; 6) активатори на основі оксидів; 7) активатори на основі алюмосилікатів. Автори зазначають, що такі геополімерні матеріали, як GGBS, паливна зола, метакаолін або зола рисового лушпиння можуть замінити цемент у в'язучих композиціях, але зазвичай вони потребують значної кількості концентрованих лужних активаторів і спеціальних умов тверднення, щоб отримати достатню міцність. Альтернативою їм можуть служити активатори, отримані з промислових побічних продуктів: вапняний пил, силікат натрію, синтезований з багатих кремнеземом матеріалів (зола рисового лушпиння, кремнеземний чад і нанокремнезем).

Привертає до себе увагу той факт, що досить багато публікацій присвячено композиційним цементам, в яких

частина портландцементу замінена різними промисловими відходами, часто й не одним. Підвищений інтерес до таких цементів можна пояснити тим, що вони мають властивості зменшувати тепло гідратації у масивних конструкціях, підвищувати довговічність бетонів та часто досягати міцності, більшої за звичайний діапазон значень. В літературі з'явилася інформація про так звані «гібридні» цементы, в яких поєднується матеріали з різними механізмами тверднення, а саме звичайний портландцемент з лужно-активованими цементами. Автори роботи [26] наводять навіть пропорції: цементний клінкер (30 мас. %) змішується з додатковими цементними матеріалами (70 мас. %) з добавкою активатора 5 %. Такі гібридні цементы представляють значний інтерес, оскільки можуть вмщувати значні кількості промислових відходів або природних пуццоланів, які потребують лужної активації. Звичайного цементу такі суміші потребують лише для полегшення початку затвердіння при змішуванні з водою. Автори огляду [26] також зазначають, що дослідженнями останніх кількох десятиліть визнається потенціал природних алюмосилікатів, а також техногенних алюмосилікатних матеріалів (зола-винесення, гранульований доменний шлак, метакаолін та ін.) як прекурсорів для отримання різних цементів, в тому числі й гібридних.

В даному напрямку можна навести приклади досліджень нідерландських авторів [27], які аналізують вплив золи-винесення на властивості цементного каменю з урахуванням ролі золи в першій період тверднення як наповнювача, що служить ядром осадження $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і гелю CSH, а потім ініціатора пуццоланової реакції. Обговорюється позитивний вплив золи на якість цементно-зольних паст, який полягає в покращенні пластичності, зменшенні водопотреби і сегрегації, зменшенні теплоти гідратації. Для затверділого бетону зола-винесення підвищує міцність, знижує водопроникність, зменшує корозію арматурної сталі, підвищує сульфатостійкість бетону.

Китайські дослідники у своєму огляді [28] обговорюють поведінку двох типів прекурсорів для отримання лужно-активованих в'язучих, які містять і не містять CaO (відповідно гранульованого доменного шлаку і метакаоліну) під час активації їх лугом, розглядають механізми тужавлення, вплив сповільнювачів на час тужавіння, способи контролю поведінки в'язучих під час цього процесу.

Польський вчений [29] аналізує використання зол з низьким і високим вмістом CaO, гранульованого доменного шлаку в складі цементу і бетону. Він зазначає, що ці добавки є широко відомими і навіть стандартизованими. Для покращення властивостей продуктів пропонуються такі технологічні рішення, як введення високоактивних нанодобавок до складу бетону, хімічна і механічна активація. Зазначається, що через обмежений доступ до золи-винесення і шлаку ведуться дослідження щодо комплексного використання різних видів зол і гранульованого шлаку в цементах і бетонах.

Значний інтерес з точки зору пошуку синергії між різними видами зол, шлаків та інших твердих відходів при їх застосуванні в цементах і бетонах являє робота групи китайсько-канадських вчених [30]. В ній наголошується, що металургійні шлаки досить давно використовуються в цементній промисловості, але їх «ринок» як сировини навіть у світовому масштабі не може задовольнити попит цементної промисловості. Для ілюстрації цього висновку автори наводять графік, який є сенс навести в оригіналі (рис. 2).

Можна побачити з рис. 2, що існує величезний розрив потужностей між сталеливарною та цементною промисловістю, а, отже навіть для цементної промисловості пропозиція шлаків не зможе задовольнити попит. Як шлях вирішення цієї проблеми автори пропонують використовувати в композиції з доменним гранульованим шлаком такі відходи, як червоний шлам, сталеливарний шлак, гіпс, зола-винесення, і отримувати композитні в'язучі. На думку авторів, такий підхід сприятиме

міжгалузевій співпраці та зменшить попит цементної промисловості на якісний доменний гранульований шлак.

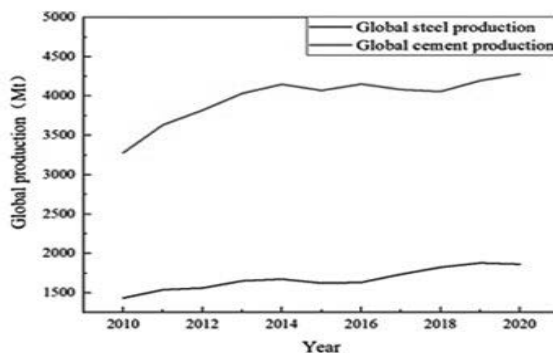


Рисунок 2 – Світове виробництво сталі і цементу у 2010-2020 рр. (млн т) [30]

В той же час такий підхід має деякі проблеми, наприклад, відсутність єдиних стандартів якості та екологічних стандартів. Автори огляду [30] також розглянули механізми синергетичного впливу інших твердих відходів на реакції гідратації і встановили, що існують три механізми, які призводять до того, що заміна частини шлаку твердими відходами покращує властивості матеріалів на основі таких цементів. Перший полягає у тому, що власне доменний шлак має потенційні гідравлічні властивості, і він може бути активований у лужному середовищі, створеному гідратацією цементу. Другий механізм: наявність лужних і сульфатних компонентів у твердих відходах-добавках сприяє подальшій гідратації шлаку. Третій механізм полягає в наступному: дрібні частинки твердих відходів можуть діяти як наповнювач матриці для зменшення пористості. Автори також зазначають, що на подальше вивчення заслуговує питання синергії трикомпонентних або вищих систем із кількома твердими відходами.

В цьому ж напрямку можна привести роботу групи вчених [31] (Малайзія, Індія, Таїланд), в якій розглядаються потрібні

комбінації портландцементу, гранульованого шлаку і меленої вугільної золи як заміників цементу (понад 50 % у потрібному складі). Зазначається, що роль золи-винесення як компонента цементів і бетонів достатньо вивчена, тому в роботі досліджувалася саме важка фракція золи. Встановлено, що додавання останньої як заміника цементу у поєднанні зі шлаком покращило як механічні, так і фізичні властивості порівняно з двокомпонентним цементним розчином зі шлаком, що автори пояснюють пуццолановою активністю вугільної золи.

Узагальнюючи новітню інформацію стосовно напрямків використання шлаків чорної металургії та інших промислових відходів в технології в'язучих речовин, зазначимо наступне. Серед шлаків головна роль належить саме доменним гранульованим шлакам, які в основному виконують роль заміника цементу. Разом з ними найвідомішими та стандартизованими додатковими матеріалами є низькокальцієва і висококальцієва золи-винесення. Ці відходи широко використовуються у складах бетонів як наповнювачі, а також у складах композитних і гібридних цементів. В той же час номенклатура відходів, які можуть бути використані з тією самою метою, постійно зростає за рахунок вугільних зол, сталеплавильних шлаків, метакаоліну, аргіліту та інших глинистих компонентів. Перераховані техногенні і природні продукти з великою користю можуть бути використані у складах бетонів, композитних і лужно-активованих цементів, а також гібридних цементів. При цьому актуальною задачею є вивчення синергії різних систем з декількома твердими промисловими відходами, що перспективно з точки зору їх утилізації та спрямованого покращення властивостей цементів і бетонів. На даний час виробництво таких цементів продемонстровано в експериментальному масштабі, але дослідження показують, що вони мають великий потенціал у цементній та бетонній промисловості не тільки як екологічна альтернатива, але й як технологічне рішення для покращення експлуатаційних характеристик продуктів і виробів.

4. РЕСУРСНИЙ ПОТЕНЦІАЛ ПРОМИСЛОВИХ ВІДХОДІВ, ПЕРСПЕКТИВНИХ ДЛЯ ТЕХНОЛОГІЇ В'ЯЖУЧИХ РЕЧОВИН

Як зазначалося вище, перше місце за об'ємом утворення і значущості для промисловості, економіки та екології належить металургійним шлакам зокрема доменним і сталеплавильним. Перед тим, як оцінювати їх потенціал як вторинної сировини в технології в'яжучих речовин, представляє інтерес розглянути стан вітчизняних підприємств, які є джерелом їх утворення, ступінь переробки відходів безпосередньо підприємствами, скоротивши перелік підприємств до тих, що відносяться до чорної металургії.

Металургійний комплекс України. Металургійна промисловість України об'єднує підприємства, які послідовно здійснюють видобування і збагачення руд, металургійну переробку рудної і нерудної (флюсової та вогнетривкої) сировини, виробництво чавуну і сталі, прокатне виробництво, переробку металобрухту. Чорна металургія є однією з найбільш розвинених в Україні промислових галузей, на яку припадає 25 % всього промислового виробництва у країні. За даними авторів [13] у 2021 році саме чорні метали і залізні руди були головними експортними позиціями України, на які ціни і попит тільки зростають. Не дивлячись на те, що світове виробництво чавуну і сталі скоротилося на 0,93 % по кожному металу, наша країна у світовому рейтингу країн-виробників чавуну (62 країни) посіла у 2020 році 9 місце (у 2019 – 10 місце), у рейтингу країн-виробників сталі – 11 місце (у 2019 році – 13 місце). В середині країни виробництво чавуну порівняно з 2019 роком зросло на 1,8 % при скороченні виробництва сталі на 1,1 %. Отже, можна констатувати, що до 2021 року включно ситуацію в галузі чорної металургії можна оцінити як досить позитивну.

Чорна металургія є матеріаломісткою галуззю, яка потребує залізних і марганцевих руд, коксу (металургійного палива), води,

вапняків і т.п., тому підприємства розміщуються біля джерел сировини або між ними. Україна має значні запаси залізних і марганцевих руд, коксівного вугілля, флюсових матеріалів, також має виробництва вогнетривких матеріалів, які поєднуються переважно у Придніпров'ї та Донбасі. Тому підприємства чорної металургії прив'язані до цих металургійних районів (Придніпровського, Донецького), а також до Приазов'я.

У Придніпровському металургійному районі видобувають багаті залізні руди Криворізького, Кременчуцького і Білозерського (Запорізька обл.) басейнів, марганцеві руди Нікопольського і Великотокмацького родовищ, флюси Дніпропетровської області. На основі цієї сировини утворилися Дніпропетровський (м. Дніпро, м. Кам'янське, м. Новомосковськ), Запорізький, Криворізький, Нікопольський, (м. Нікополь, м. Марганець), Кременчуцький металургійні вузли. Для роботи підприємств цих вузлів кокс і вогнетриви привозять з Донбасу. Донецький металургійний район сформувався біля родовищ коксівного вугілля, заводи цього району працюють на залізних і марганцевих рудах Придніпров'я. В Донецькому районі утворилися металургійні вузли – Донецько-Макіївський, Алчевсько-Алмазьянський, Єнакіївський та окремі металургійні центри – Краматорськ, Харцизьк, Костянтинівка. Приазовський металургійний район використовував бідні залізні руди Керченського басейну і багаті руди Криворізького та Білозерського басейнів, марганцеві руди з Нікополя, а також донбаські кокс, флюси і вогнетриви. А коли залізні підприємства Керченського півострова призупинили діяльність, в районі залишилися два металургійні підприємства у Маріуполі, які на сьогодні зруйновані агресором. Велика українська енциклопедія [32] наводить таблицю, в якій представлені основні підприємства чорної металургії України. Наша країна має: 9 підприємств з виплавки металу і 8 трубних заводів у Дніпропетровській області; 17 підприємств в Донецькій області, з яких 9 знаходяться на тимчасово окупованих територіях;

7 підприємств у м. Запоріжжя (в т.ч. підприємство з екологічно чистим електрометалургійним способом виробництва сталі); 1 завод порошкової металургії в Київській області (м. Бровари); 5 підприємств у Луганській області, які знаходяться на тимчасово окупованих територіях; по 1-му підприємству у Полтавській, Кіровоградській, Тернопільській, Херсонській областях і тимчасово окупованій АР Крим. З переліченої кількості підприємств 15 знаходяться на тимчасово окупованих територіях, вони або працюють на частину своїх можливостей, або повністю зупинені, або вщент зруйновані.

Традиційно виплавка чорних металів в Україні здійснюється на комбінатах повного циклу, які включають усі стадії металургійного виробництва, а також виробництво коксу й агломерату. Саме такі підприємства є найбільшими «виробниками» доменних і сталеплавильних шлаків. Найбільшими металургійними комбінатами є такі: ПАТ «Арселор-Міттал Кривий Ріг» (м. Кривий Ріг), ПрАТ «Металургійний комбінат «Азовсталь» (м. Маріуполь), ПАТ «Маріупольський металургійний комбінат ім. Ілліча» (м. Маріуполь), ПАТ «Запорізький металургійний комбінат «Запоріжсталь» (м. Запоріжжя), ПАТ «Дніпровський металургійний комбінат» (м. Кам'янське Дніпропетровської обл., станом на 25.06.2023 р. знаходилося в стадії припинення діяльності), ПАТ «Алчевський металургійний комбінат» (м. Алчевськ Луганської обл.), ПрАТ «Макіївський металургійний завод» (м. Макіївка Донецької обл.). Тобто з 6 металургійних комбінатів на сьогодні працюють лише половина. Великі металургійні заводи, які не мають повного металургійного циклу: Донецький, Єнакіївський, два Дніпровських. Виробництво феросплавів (для отримання високоякісних сортів сталі) зосереджено у Запоріжжі, Нікополі, Кадіївці (в минулому Стаханов), а труб – у Нікополі, Новомосковську, Дніпрі, Маріуполі, Макіївці, Харцизьку. Тобто на підконтрольній українському Уряду територіях працюють

лише 2 підприємства неповного металургійного циклу, які можуть утворювати шлаки.

За даними ресурсу «Економічна правда» [33] у порівнянні з 2013 роком Україна втратила близько 80 % обсягу виробництва чавуну і сталі, а найбільша частка цього падіння приходить саме на 2022 рік – з більш ніж 20 млн т (2021 р.) до 6,5 млн т (2023 р.). При цьому частка України у світовому виробництві за цей період впала з 1,1 % до 0,3 %. Причини відомі: зупинка і руйнування активів, нестача оборотних коштів, дефіцит енергоресурсів через атаки на енергосистему України, логістичні обмеження, зокрема блокада Росією морських портів, через які здійснювалося близько 65 % експорту металопродукції. Зауважимо, що за оцінками експертів блокада портів тільки Чорного моря щомісяця обходиться Україні у 420 млн \$. Щодо зупинки підприємств, то ключові сталеплавильні компанії у Маріуполі, Запоріжжі, Кривому Розі і Дніпропетровській області законсервували свої виробництва. Потім вони їх поступово відновлювали, але два металургійні підприємства у Маріуполі, які давали 40 % сталі в країні, були повністю зруйновані. Отже, український гірничо-металургійний комплекс сьогодні працює на рівні 15–30 % потужностей, і його головною задачею є продовження роботи вцілілих підприємств.

Утворення шлаків чорної металургії та поводження з ними в Україні. Враховуючи географію підприємств чорної металургії, можна зазначити, що основна маса сталеплавильних шлаків утворюється у Донецько-Придніпровському районі. Такі шлаки утилізують, наприклад, на Дніпровському металургійному заводі, «Запоріжсталі» і «Арселор-Міттал Кривий Ріг» як флюс в шихті доменних печей, при агломерації на аглофабриці «Арселор-Міттал Кривий Ріг». В той же час в масштабах України використовуються вони незадовільно – лише 30 % з них переробляється на будівельний щебінь і добріва.

Щодо доменних шлаків, то, як зазначалося вище, 80 % них гранулюють, при цьому передовий спосіб напівсухої грануляції

використовували Єнакіївський і Макіївський металургійні заводи, металургійний комбінат «Азовсталь», використовує «Арселор-Міттал Кривий Ріг», які вважаються передовими підприємствами. Два останні підприємства переробляли доменні гранульовані шлаки на шлакову пемзу, а також шлаковату з первинних доменних розплавів безпосередньо на своїх виробництвах. З відвальних доменних шлаків комбінат «Запоріжсталь» виробляє шлаковий щебінь. Тобто, можна побачити, що шлаки утилізуються безпосередньо підприємствами, але в різному ступені. За даними авторів [8, 9] комбінат «Азовсталь» і Макіївський металургійний завод переробляють шлаки повністю, а доменні цехи Донецького, Краматорського, Єнакіївського заводів – на 90 %. В цілому на підприємствах чорної металургії переробляється близько 90 % доменних шлаків, що утворюються, але скоріш за все мова йде про гранульовані шлаки.

Ресурсний потенціал відходів можна дослідити за офіційними статистичними даними, що їх наводить Державна служба статистики України щорічно [34]. Статистична інформація щодо утворення і поводження з окремими групами шлакових відходів в Україні за період з 2018 р. по 2020 р. наведена нижче. Враховуючи те, що оприлюднення такої інформації Держстатом України відбувається у поточному році за минулий рік, зрозуміло, що дані за 2021 і 2022 роки на відповідних ресурсах відсутні з-за війни в нашій країні. Але навіть трирічна ретроспектива дає змогу проаналізувати стан накопичення та утилізації означених вище груп відходів. Слід зауважити, що статистична інформація наводиться без урахування тимчасово окупованої території АР Крим, м. Севастополя і тимчасово окупованих територій Донецької та Луганської областей.

Згідно з Державним класифікатором відходів шлаки поділяються на 45 груп залежно від виду металу, що виготовляється (чорний або кольоровий), а також їх сплавів. Так,

наприклад, багато шлаків утворюється не тільки в металургії чорних металів, але й в металургійних процесах виготовлення алюмінію, титану, цинку, міді, олова, свинцю, нікелю та ін., хоча цифри, звичайно, не співрозмірні. В даному дослідженні логічно зосередитися на тих, що представляють інтерес для технології в'язучих матеріалів, зокрема шлаках чорної металургії (табл. 2).

Таблиця 2 – Динаміка утворення окремих груп шлакових відходів чорної металургії

Код і найменування відходів за класифікацією відходів (ДК 005-96)	Обсяг утворення відходів I-IV класів небезпеки за роками, тонн		
	2018	2019	2020
Шлаки доменні (негранульовані) вогнерідинні	3464117,040	3304354,3	2714362,6
Шлаки доменні (негранульовані) рядові для дорожнього будівництва	1572133,336	1702933,7	1755254,3
Шлаки доменні негранульовані інші	-	83,9	83,6
Шлаки доменні гранульовані для будівництва, інші	2891329,201	3172624,3	3129033,3
Шлаки сталеплавильні мартенівські рядові для дорожнього будівництва	1105148,034	1211675,5	1175632,8
Шлаки мартенівські сталеплавильні інші	4,975	-	-
Шлаки сталеплавильні конверторні, що не містять ванадій, інші	584032,628	535809,4	447554,1

Шлаки плавки чавуну гранульовані	648,934	-	-
Шлаки плавки чавуну інші	240,246	1630,4	2004,3
Шлаки плавки сталі вуглецеві	9163,305	6642,1	3099,5
Шлаки ливарні	202813,436	177262,6	149062,4
Шлаки плавки сталі інші	6975,268	9882,5	4558,2
Шлак неперероблений, що утворюється в процесі виробництва чавуну та сталі	4805,146	4604,3	1465,6
Шлаки відвальні	171,930	82,7	258,9 б

При складанні табл. 2 з неї були навмисно вилучені дані стосовно шлаків, які теоретично мають ресурсну цінність, але вже позиціонуються як вторинна сировина для певних виробництв, в тому числі металургійних, а отже не можуть розглядатися як вихідний матеріал для технології, що розробляється. До таких груп відходів відносяться, наприклад, шлаки доменні негранульовані для виробництва глиноземного цементу; шлаки сталеплавильні конверторні, що не містять, ванадій, для доменних печей; шлаки електросталеплавильні спеціальні та ін.

Дані табл. 2 свідчать, що утворення шлаків в основному з року в рік зменшується, що пов'язано із зменшенням потужностей металургійних виробництв. Виключення становлять такі види шлаків, як відвальні доменні шлаки і сталеплавильні мартенівські шлаки для дорожнього будівництва, а кількість шлаків плавки чавуну збільшилась за 2 роки на порядок. В цілому ж обсяги утворення різних видів шлаків чорної металургії великі. Важливо також відмітити, що в табл. 2

наведена інформація стосовно утворення відходів в певному році, але ж є також великі кількості накопичених відходів. Для того, щоб проаналізувати динаміку накопичення відходів слід розглянути разом дані щодо їх утворення та утилізації, що з використанням інформації Держстату України можна зробити за 3 роки (2018-2020 рр.). На рис. 3 і 4 наведені гістограми, які ілюструють динаміку зміни долі утилізованих і видалених у спеціальні місяця та об'єкти шлаків по їх групах.

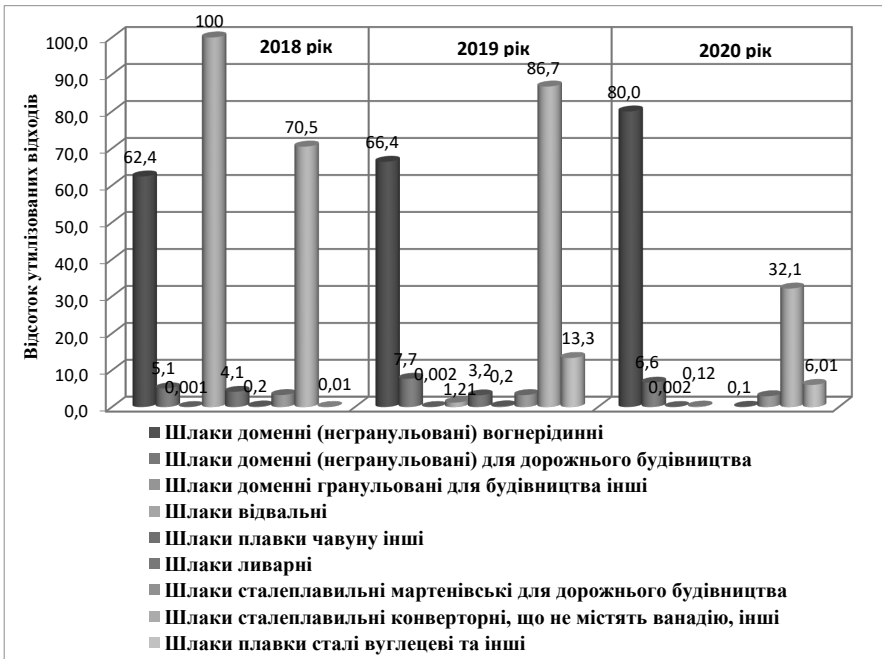


Рисунок 3 – Доля утилізованих шлаків чорної металургії за період 2018 – 2020 рр.

Гістограми побудовані на основі офіційних даних Державної служби статистики України про утворення і поводження з відходами. Гістограми не враховують такий спосіб переробки відходів, як їх спалювання, тому що шлаки не піддаються такій обробці за виключенням ливарних шлаків з дуже малим

відсотком такої утилізації (0,05 %). З поточного аналізу виключені ті групи шлаків, стосовно яких відсутні офіційні дані щодо їх утворення або утилізації по роках (шлаки доменні негранульовані інші, шлаки мартенівські сталеплавильні інші, шлаки плавки чавуну гранульовані, шлак неперероблений, що утворюється в процесі виробництва чавуну та сталі).

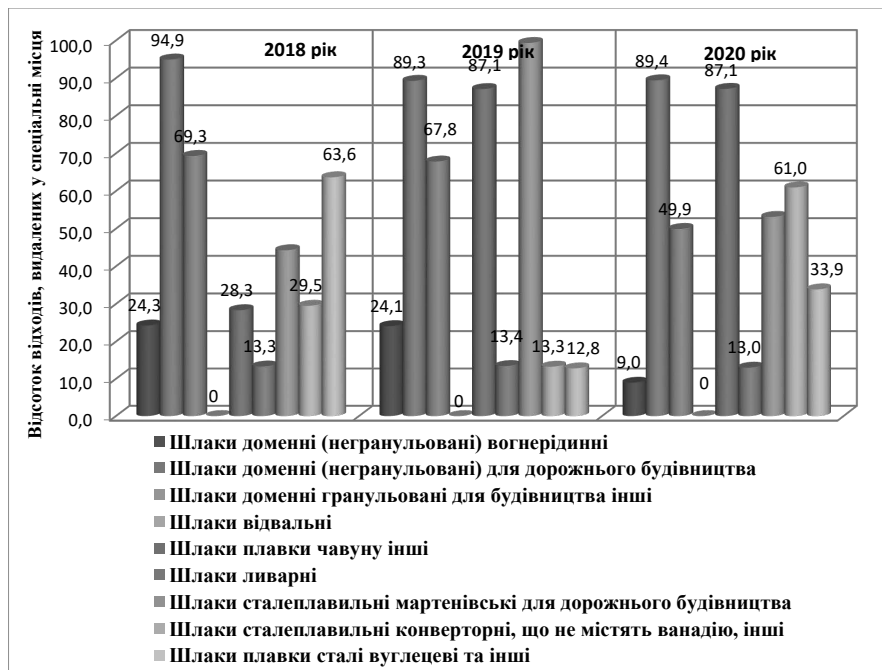


Рисунок 4 – Доля шлаків чорної металургії, видалених у спеціально відведених місцях для зберігання (2018 – 2020 рр.)

Якщо проаналізувати дані рис. 3 і 4 з позицій співвідношення утилізованих і видалених шлаків, то можна засвідчити, що сталеплавильних шлаків утилізується суттєво менше, ніж накопичується (за виключенням 2019 р.). Ливарні шлаки, які утворюються при отриманні чавунних виливків, утилізуються дуже слабо (0,2 – 0,1 %), натомість накопичуються з року в рік в кількості 13 %. Категорія «Шлаки чавунні інші»

також показує дуже високий відсоток накопичення (87 % у 2020 р.) і низький відсоток утилізації (3 – 4 %). Статистика по відвальних шлаках не дає змогу встановити тенденції їх накопичення. Так, наприклад, за 2018 рік вони були утилізовані на 100 %, у наступному році відсоток їх утилізації склав лише 1,21 %, а видалення - 0 %. За 2020 рік інформація про утилізацію відсутня. Такі протиріччя можливі за причини неподання даних підприємствами чи недосконалості використаної статистичної методології. Доречно тут буде зауважити, що автори роботи [35] причиною слабкої утилізації відвальних шлаків вважають неузгодженість техніко-технологічних процесів і неспрямованість інноваційної думки щодо переробки цієї категорії відходів. Стосовно доменних шлаків з рис. 3 і 4 можна побачити, що шлаки гранульовані для будівництва утилізуються на дуже малий відсоток, а накопичуються у великих кількостях. Так само накопичуються до 90 % негранульовані шлаки, які б могли бути використані для дорожнього будівництва. Серед шлаків такого виду тільки гранульовані мають високий відсоток утилізації (до 80 % у 2020 р.), але й також чимала їх кількість видалається у спеціально відведені місця.

В цілому можна зробити висновок, що накопичення шлаків чорної металургії в Україні має тенденцію до зростання, за виключенням гранульованих шлаків. Це закономірно, враховуючи, що такі шлаки дуже ефективно використовуються в цементній промисловості, яка в перспективі буде основним їх споживачем. В той же час гранульовані шлаки і накопичуються у чималих кількостях, що дає змогу розглядати і цю категорію відходів як таку, що має ресурсний потенціал не тільки для виробництва шлакопортландцементу, але й інших видів в'язучих матеріалів.

Аналіз можливостей діючих металургійних підприємств з точки зору можливого постачання шлаків у вигляді товарного продукту, то можна відмітити наступне. В Україні на сьогодні

вцілили і працюють 3 металургійні комбінати з повним металургійним циклом, які утворюють як доменні, так і сталеплавильні шлаки: ПАТ «Арселор-Міттал Кривий Ріг», ПАТ «Запорізький металургійний комбінат «Запоріжсталь» і ПАТ «Дніпровський металургійний комбінат». Ще є два підприємства у м. Дніпрі з неповним металургійним циклом, які утворюють сталеплавильні шлаки. Згідно з даними [36] існує такий розподіл утворення шлаків по цих підприємствах: ПАТ «Арселор-Міттал Кривий Ріг» - 25 %, корпорація «Метінвест» включно з ПАТ «Запорізький металургійний комбінат «Запоріжсталь» – 64 %, ПАТ «Дніпровський металургійний комбінат» - 11 %. Високий відсоток шлаків корпорації «Метінвест» пояснюється тим, що до неї входили й зруйновані маріупольські «Азовсталь» і металургійний комбінат ім. Ілліча. Отже, потенціал виробництва 3-х працюючих металургійних комбінатів буде корелювати з ресурсним потенціалом шлакових відходів. Враховуючи відносно невисокий відсоток утворення шлаків на виробництві «Арселор-Міттал Кривий Ріг» і ПАТ «Дніпровський металургійний комбінат», основним постачальником шлаків на сьогодні лишається «Запоріжсталь».

Такий висновок непрямо підтверджується інформацією з офіційного сайту компанії «Recycling Solutions» [37], яка є комплексним оператором з управління відходами та побічними продуктами в Україні та щороку продає близько 1 млн т шлаків чорної металургії. Як зазначається на сайті, ресурсною базою доменних гранульованих шлаків були: Маріупольський металургійний комбінат ім. Ілліча, «Запоріжсталь» і Дніпровський металургійний комбінат, при цьому потенціал виробництва становив 2,44 млн т на рік. Ресурсною базою доменних відвальних шлаків з потенціалом виробництва 3,66 млн т на рік зазначаються ті самі підприємства і додатково «Азовсталь». Сталеплавильні шлаки постачали для продажу Маріупольський металургійний комбінат ім. Ілліча та «Запоріжсталь». Якщо виключити з цього списку зруйновані

війною виробництва, то ресурсною базою доменних гранульованих і відвальних шлаків є Дніпровський металургійний комбінат і «Запоріжсталь», а сталеплавильних шлаків – тільки «Запоріжсталь».

Важливо зазначити, що значний ресурсний потенціал для виробництва в'яжучих матеріалів становлять золошлакові відходи, які утворюються при згорянні твердого палива, зокрема золи-винесення. Такі золи являють собою в основному аморфні частки алюмосилікатного складу розміром 0,005 – 0,1 мм, а шлаки – аморфні або частково закристалізовані частки розміром 10 – 30 мм, які зазвичай не містять незгорілого палива. Традиційні напрямки їх використання – сільське господарство (коригування рН ґрунтів, добрива), виробництво вапняно-зольних і вапняно-шлакових цементів, наповнювачі у бетони, виробництво шлакопемзи, шлаковати, склоплитки. Існує багато досліджень, які аналізувалися вище [25–27, 29–31], щодо використання зол-винесення (так званих «легких» зол) і зол вугілля (так званих «важких» зол) в технологіях різних видів в'яжучих речовин, в тому числі у складі композиційних і гібридних цементів. Є й дослідження українських вчених [38–40] стосовно складу і властивостей зол-винесення ТЕС і перспектив їх використання в технологіях в'яжучих речовин і як наповнювача при виробництві будівельних матеріалів. За даними Держстату України [34] золи-винесення утворюються у великих кількостях: 2018 рік – 11539 т, 2019 рік – 7187 т, 2020 рік – 7674 т. На жаль, інформація про їх утилізацію у статистичному щорічнику відсутня. Але за даними польського дослідника [29], якщо ступінь утилізації гранульованого доменного шлаку в складі цементу і бетону становить понад 90 %, то золи – лише 30 %. З урахуванням великої кількості утворюваних золовідходів в Україні, а також позитивних результатів з їх використання в технології цементів і бетонів, такі відходи мають широкі перспективи при їх розгляді як вторинної матеріальної сировини для технологій

лужно-активованих в'язучих, компонентів композиційних і гібридних цементів.

Актуальним питанням досліджень в цьому напрямку є поглиблений аналіз синергетичного ефекту складових сировинних композицій з різними промисловими відходами, що в кінцевому результаті забезпечить стратегію максимальної утилізації відходів в Україні і зменшить загрозу забруднення навколишнього середовища.

5. ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ВИРОБНИЦТВА ЦЕМЕНТУ

Цемент є одним із найбільш широко використовуваних будівельних матеріалів у світі, що пов'язано з простотою його експлуатації, довговічністю та універсальністю. Інтенсивне використання цементу зумовлене переважно зростаючими потребами в інфраструктурі та житлі. Стрімке зростання населення та урбанізація, очікувані в усьому світі протягом наступних кількох десятиліть, припускають, що попит на цемент продовжуватиме зростати [41–44] .

Швидкозростаючий попит на цемент останніми роками зробив цей сектор одним із провідних споживачів енергії та джерелом значних викидів парникових газів [41, 45–48] .

Сталий розвиток став головним пріоритетом у всіх галузях, включаючи промисловість будівельних матеріалів, яка є третьою за величиною галуззю за викидами CO₂. Виробництво 3,0 – 3,6 Гт цементу на рік призводить до утворення близько 3,24 млрд т CO₂, що складає 5 % загального обсягу викидів [49, 50]. Відповідно до сучасних умов господарювання, а саме інтеграції економіки України у світовий економічний простір, висувають нові, насамперед – екологічні вимоги до принципів і пріоритетів підприємницької діяльності. Екологічна модернізація цементних підприємств є важливим інструментом по досягненню встановлених орієнтирів економічного розвитку країни відповідно до Закону України «Про Основні засади (стратегію) державної екологічної політики України на період до 2030 року» [45] . Саме це визначило постійні дослідження на глобальному рівні для пошуку рішень, що дозволять зменшити негативний вплив цементної промисловості на навколишнє середовище. Шляхи для досягнення такої мети багатогранні, починаючи з використання більш сталого палива до використання у виробництві цементу відходів інших виробництв [51–54] .

Концепція екоефективності ще була сформульована на «Саміті Землі» у 1992 році, а «World Business Council for Sustainable Development» визначив наступні дії для її досягнення [54] :

- зниження матеріаломісткості виробів;
- зниження енергоємності продуктів;
- зменшення токсичних викидів;
- підвищення можливості переробки матеріалів;
- максимально раціональне використання відновлюваних ресурсів;
- збільшення терміну служби виробів.

Для цементної промисловості ці компоненти можна представити в наступних рекомендаціях:

1. впровадження низькотемпературних технологій виробництва клінкеру;
2. виробництво більш міцного цементу та в подальшому застосування більш міцного бетону в конструкціях;
3. виробництво більш міцних матеріалів на основі цементу зі значно збільшеним терміном служби, що в свою чергу знизить їх вартість обслуговування;
4. застосування мінеральних добавок або промислових побічних продуктів під час виробництва цементів;
5. провадження сучасних технологій енергозбереження;
6. розробка та застосування нових видів цементу на основі альтернативних в'язучих речовин.

Будь-які відходи можна розглядати як вторинні матеріальні ресурси, які можуть бути повністю або частково (як добавки) використовуються при виробництві різних матеріалів. Останнім часом у виробництві будівельних матеріалів використовують шлаки, які за своїми фізичними та хімічними властивостями аналогічні магматичним породам, що містять основні силікати кальцію.

Al_2O_3 – 1 – 5 %, Fe_2O_3 – 3 – 9 %, MgO – 3 – 13 %, FeO – 7 – 20 %, P_2O_5 – 1 – 4% [57–60].

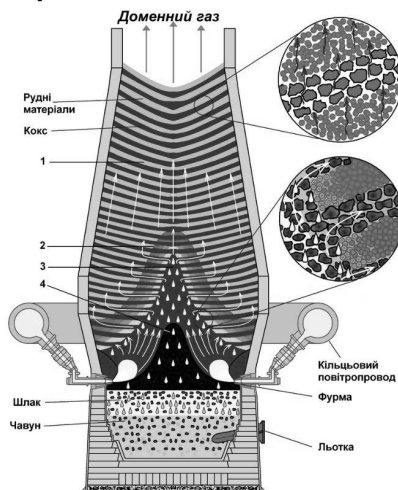


Рисунок 5 – Доменна піч

Мінеральний склад включає: олівін, мервініт, двокальцієвий силікат (C_2S), трикальцієвий силікат (C_3S), тетракальцієвий алюмоферит (C_4AF), двокальцієвий ферит (C_2F), твердий розчин $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{MnO} - \text{MgO}$ (фаза RO) та вільний CaO [61, 62]. Наявність C_3S , C_2S , C_4AF і C_2F забезпечує шлаку в'язучі властивості. Проте активність C_2S , C_3S , C_4AF і C_2F у сталевому шлаку набагато нижча, ніж у цементу [63, 64].

Іншим побічним продуктом сталеплавильного виробництва є шлак кисневого конвертера, що утворюється в процесі окиснення чавуну в результаті поєднання домішок сталі з вапном або доломітом, що додаються під час циклів продування киснем усередині конвертера [58, 65, 66] . Через схожість хімічного складу з портландцементом конвертерний шлак конвертера широко вивчався як гідравлічне в'язуче [67–71] .

У виробництві цементу застосовують 90 % шлаку доменних печей, в той же час конвертерний шлак використовують не більше 40 % [67] .

Конвертерний шлак складається з CaO (до 65 %), SiO₂ (10 – 15 %), FeO (близько 30 %), Fe₂O₃ (понад 20 %), Al₂O₃ (2 – 17 %) та MgO (1 – 10 %). Високий вміст CaO в конвертерному шлаку може викликати об'ємне розширення та руйнування шлаку після затвердіння цементу через реакції гідратації вільного CaO, ця нестабільність вважається обмежуючим фактором для використання конвертерного шлаку як сировина для виробництва цементу [69–71] .

З економічним зростанням і технологічним розвитком суспільства ефективно використання ресурсів, повторне використання та переробка матеріалів стали першочерговими завданнями для досягнення сталого розвитку та збереження природних ресурсів. Сьогодні промисловість виробляє значну кількість відходів і більша частина видобутих ресурсів витрачаються даремно. Ось чому екологічна сталість має включати не лише переробку побічних продуктів, управління енергією та водою, а й розробку нових конкурентоспроможних продуктів і технологій, які не будуть шкодити навколишньому середовищу, а також зменшення залежності різних галузей від природної сировини. Таким чином, метою переробки шлаку є мінімізація кількості відходів, що відправляються на захоронення, зменшення зайнятих площ та вартості утримання цих площ; скорочення видобутку природних ресурсів.

Використання шламу у виробництві цементу: зменшує видобуток вапняку та силікатів; зменшує викиди CO₂ під час процесів декарбонізації і клінкеризації; сприяє енергозбереженню під час випалу. Шлак, також використовують як заповнювач у будівництві (заміна природного піску, природного гравію або щебню), що зменшує видобуток природних ресурсів, зменшує вплив на навколишнє середовище, зменшує викиди CO₂ та сприяє збереженню енергії.

5.2. Використання шлаків в Україні

На українських металургійних комбінатах зберігається 160 млн т відходів. Наприклад, у 2019 році кількість відходів складала 11 млн т, з яких 4 млн т було утилізовано [72, 73] . Порівняно з Європейським Союзом Україна значно відстає від рівня утилізації відходів (рис. 6). Насамперед, це пов'язано з тим, що Європа на законодавчому рівні підтримує використання відходів.

В Україні шлаків зібралось понад 2 млрд тон, під складування яких зайняті площі понад 16 тис. га, а наповненість існуючих сховищ обумовлює необхідність постійного відведення нових територій [74] . Вони сконцентровані у певних регіонах країни (рис. 7) та мають негативний вплив на навколишнє середовище та здоров'я населення, яке проживають в цих регіонах.

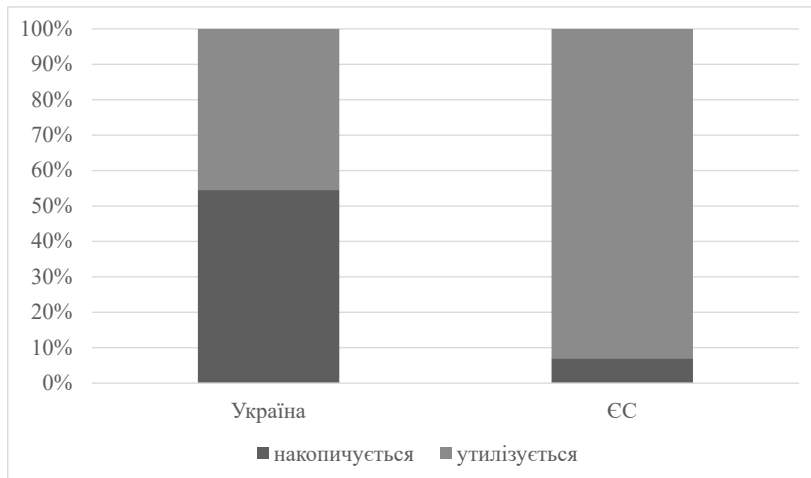


Рисунок 6 – Рівень утилізації шлаків

В Україні шлаки використовують в будівельній галузі для виробництва цементу, бетону, цегли, теплоізоляційних сумішей, шлакоблоків, газобетону, абразивів, пінобетонів, руберойду,

5.3 Основні способи грануляції доменного шлаку

Для того, щоб досягти гідралічної та цементуючої здатності шлаку його необхідно різко охолодити. Швидке охолодження будь-якого гарячого шлаку надає йому фізичні та хімічні властивості, що істотно відрізняються від тих, які проявляються в неохолодженому шлаку. Неохолоджений шлак майже позбавлений гідралічної або цементуючої здатності, крім того, його дуже важко подрібнити. Охолодження шлаку для використання у виробництві цементу здійснюється у різних способами – охолодження водою або повітрям. У всіх випадках важливо, щоб шлак був дуже гарячим, тому охолодження повинно проводитися якомога ближче до печі.

Основним способом охолодження розплавленого шлаку є грануляція у холодній воді [79–82] . У цьому способі (рис. 8) потік гарячого шлаку падає в жолоб, що містить швидкий потік холодної води, переважно подається у вигляді струменя, спрямованого зі значною силою проти розплавленого потоку шлаку.

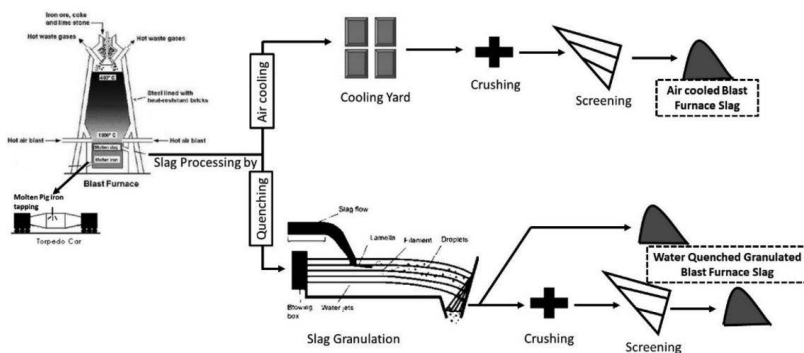


Рисунок 8 – Принципова схема технологічного процесу для різних систем утворення шлаку під час виробництва чавуну через доменну піч [83]

Фізичний ефект полягає в тому, що шлак розпадається на пористі частинки, які зазвичай називають шлаковим піском. Фізичні властивості і гранулометрія шлаку залежать від елементного складу сировини, кінетики охолодження та параметрів роботи доменної печі. Цей шлаковий пісок на виході з чанів містить від 15 % до 45 % (зазвичай від 30 % до 40 %) води, оскільки використовується велика кількість води (у співвідношенні 10 : 1 вода та розплавлений шлак) для прискореного охолодження [83] . Цей метод простий, дешевий і ефективний, і використовується майже повсюдно. Він має також велику хімічну перевагу – велика частка сірки та лугів, що містяться в шлаку, водою видаляється з нього.

Але мокрий спосіб має низку істотних недоліків:

– незважаючи на механічне зневоднення в бочках або силосах, залишкова вологість шлакового піску становить близько 10 – 12 %, тому для виробництва цементу продукт спочатку має бути висушений, що потребує значної енерговитрати понад 100 кВт/год на тонну шлаку;

– під час грануляції з відкритим водяним контуром виділяється потік пари з інтенсивним запахом, який містить сірку, і, відповідно, велику кількість прісної води (близько 1 м³/т) необхідно подавати в систему. Установки із замкнутими водяними контурами та системами конденсації можуть значною мірою запобігти таким викидам пари води, але це потребує додаткових капіталовкладень;

– під час грануляції шлаку водою високий енергетичний потенціал гарячого рідкого шлаку витрачається марно (нагрівання та випаровування води).

Суха грануляція – інноваційна технологія для виробництва шлакового піску з ефективним відновленням енергії [84–86] . Інтенсивного споживання води та енергії для сушіння можна уникнути шляхом сухого диспергування та швидкого повітряного охолодження рідкого шлаку. Грануляція сухого шлаку заснована на розпилюванні розплавленого шлаку за

допомогою обертової чашки або чашки зі змінною швидкістю (рис. 9). Очевидно, що «сухе» гранулювання не вимагає подальшого сушіння продукту.

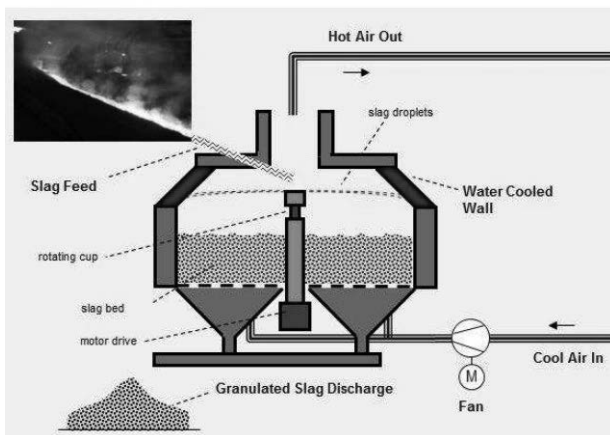


Рисунок 9 – Концепція гранулювання шлаку сухим способом [84]

Це призводить до потенціального скорочення CO_2 приблизно 30 кг на тону в порівнянні з мокрим способом [84] .

5.4 Система $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$

Ефективним способом підтримки безперебійної роботи доменної печі є оптимізація шлакової системи під час доменного виробництва [87, 88].

Після відновлення оксидів заліза з руд оксиди CaO , SiO_2 , Al_2O_3 і MgO , що залишилися, утворюють пічний шлак [89]. SiO_2 та Al_2O_3 в основному отримують із сировини, такої як залізна руда, кокс і вугілля, CaO та MgO – додають як флюс для регулювання складу шлаку.

Для забезпечення ефективною реакції шлаку з гарячим металом для видалення сірки, для повного відокремлення

гарячого металу від шлаку та забезпечення плавного виходу шлаку з печі необхідно контролювати температуру ліквідусу доменного шлаку. Термодинамічні рівноваги доменного шлаку розглядають у чотирикомпонентній системі $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ [90–97].

Раніше для доменного виробництва чавуну використовували високоякісні залізні руди та кокс, а склад шлаку можна було підтримувати в стабільному діапазоні. І фазові діаграми були досліджені та представлені у вигляді псевдопотрійних розрізів CaO-MgO-SiO_2 при фіксованих концентраціях Al_2O_3 або $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ при фіксованих концентраціях MgO .

В подальшому були вивчені псевдопотрійні фазові діаграми $(\text{CaO} + \text{SiO}_2)\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ з фіксованими співвідношеннями CaO/SiO_2 , що дорівнює 0,9, 1,1, 1,3 та 1,5 (рис. 10) [98–100].

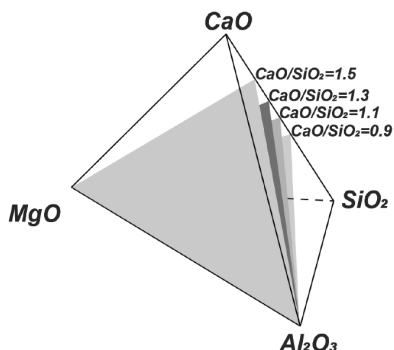


Рисунок 10 – Псевдопотрійні фазові діаграми $(\text{CaO} + \text{SiO}_2)\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ з фіксованими співвідношеннями CaO/SiO_2

Однак, зазначені вище фазові діаграми, не можуть задовольнити сучасні вимоги до роботи доменної печі з використанням складної сировини. Останні дослідження направлені на дослідження псевдопотрійних фазових діаграм $\text{CaO} - \text{MgO} - (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$ з фіксованими співвідношеннями $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,4$ [90, 101] та $(\text{CaO} + \text{MgO}) - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ з фіксованими співвідношеннями $\text{MgO/CaO} = 0,2$ [90, 93].

Al_2O_3 та SiO_2 в шлак доменної печі надходять із сировини та зазвичай їх вміст є фіксованим. Важливим змінним параметром регулювання властивостей шлаку є співвідношення MgO/CaO , які додаються як флюс. Псевдопотрійна фазова діаграма $(\text{CaO} + \text{MgO}) - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 11) при постійному співвідношенні $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,4$ була описана авторами [90, 101] .

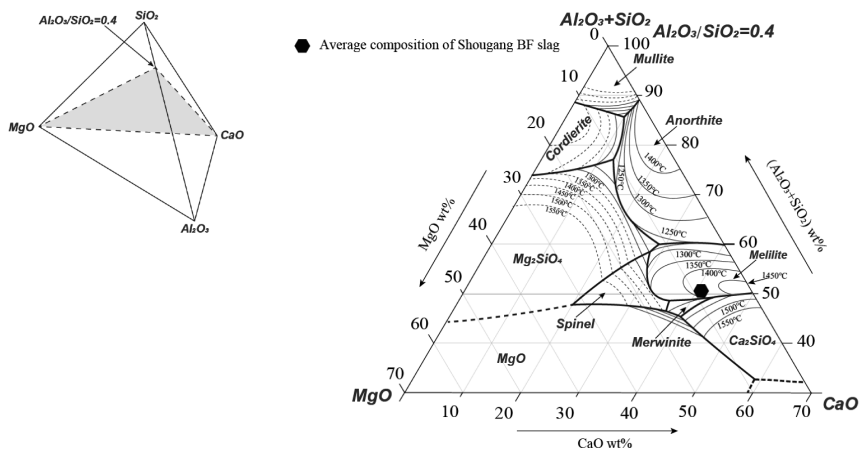


Рисунок 11 – Експериментально отримана псевдопотрійна фазова діаграма $(\text{CaO} + \text{MgO}) - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ при постійному співвідношенні $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,4$ [90, 101]

Постійне співвідношення $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, що дорівнює 0,4, дозволяє розглядати $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$ як один компонент.

Металургійні заводи часто використовують різну сировину з різних джерел. Різний вміст Al_2O_3 та SiO_2 у залізних рудах, золах коксу та вугіллі призводить до різних концентрацій Al_2O_3 та SiO_2 у шлаку. На рис. 12 показано вплив співвідношення $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ на температуру ліквідусу при фіксованому співвідношенні $\text{MgO}/\text{CaO} = 0,2$.

5.5 Особливості виробництва шлакоцементів

В даний час звичайний портландцемент є будівельним матеріалом, що найбільш широко використовується.

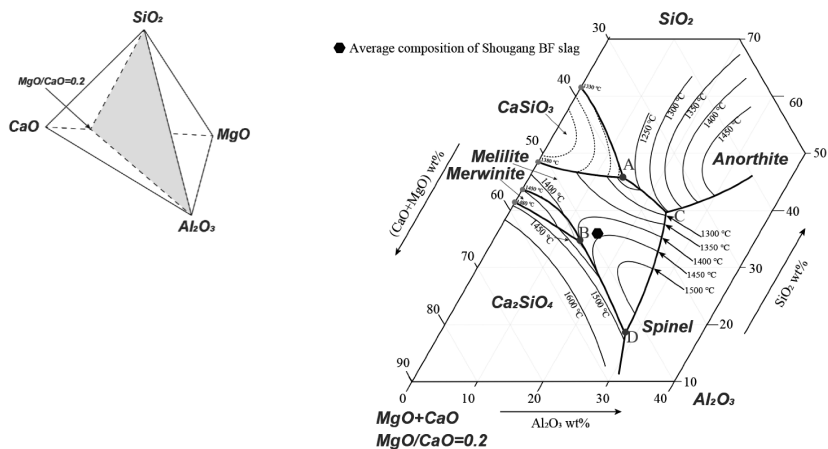


Рисунок 12 – Експериментально отримана псевдопотрійна фазова діаграма $(\text{CaO} + \text{MgO}) - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ з фіксованими співвідношеннями $\text{MgO}/\text{CaO} = 0,2$ [90, 93]

Попит на звичайний портландцемент щорічно зростає через постійне розширення інфраструктури. Однак його виробництво потребує велику кількість природних ресурсів і виділяє величезну кількість CO_2 – на кожну тону виробленого цементу виділяється приблизно одна тону CO_2 . Таким чином, для будівельної галузі гостро постає проблема пошуку зеленого та екологічно чистого заміника цементу для зменшення забруднення навколишнього середовища, яке викликано виробництвом цементу.

В останні роки дослідження лужноактивованих матеріалів на основі в'язучих матеріалів, а саме доменних шлаків, стали популярною темою в академічних колах [102–111] . Авторами [112, 113] доведено, що доменні шлаки стають

високоактивними з лужним активатором, що створює умови для набору міцності. Більш того механічні властивості, термостійкість та корозійна стійкість отриманих матеріалів краща ніж звичайних матеріалів на основі портландцементу [114, 115]. Як правило, водні розчини сполук лужних металів, також є відходами промислових виробництв – відходи виробництва сульфід натрію, капролактаму, глинозему, кисню; лужні розчини, що використовуються для очищення металевих виливків від шлаку, пригару та окалини. Лужний компонент – активатор, також можна додавати на стадії помелу доменного шлаку і в такому випадку суміш зачинають водою. Сьогодні доменні шлаки, в якості в'язучих речовин, привертають до себе широку увагу та стають основною заміною матеріалів на основі цементу.

Склад лужного активатора та його дозування впливають на процес гідратації та властивості шлакоцементу.

NaOH та рідке скло є сильними активаторами. Шлакоцемент на їх основі демонструє відмінні механічні властивості, що було досліджено багатьма вченими. Шлакоцемент активований NaOH мав міцність на стиск через 28 днів вище 40 МПа, еквівалент дугу становив 4 – 8 мас. % [116]. Під час використання як активатора рідкого скла (2 – 6 мас. %) міцність на стиск після 28 діб досягала 94,5 МПа [117] . Однак отриманий шлакоцемент при використанні сильних активаторів швидко схоплюється та твердіє, що незручно для його використання. Існує також проблема великої усадки. Ці проблеми становлять загрозу довговічності матеріалів з цього цементу [118, 119].

Сульфат натрію (Na_2SO_4) і карбонат натрію (Na_2CO_3) є слаболужними активаторами порівняно з NaOH та рідким склом. Na_2SO_4 є нейтральною сіллю і має слабку активуючу дію на шлакоцемент, Na_2CO_3 у водному розчині це слаболужна сіль.

Na_2SO_4 в порівнянні з іншими лужними активаторами зазвичай дешевший та менш шкідливий. Однак, проведено дуже мало досліджень шлакоцементів з використанням його як

активатора, що пов'язано, перш за все з тим, що зразки шлакоцементу на його основі мають низьку міцність на ранніх етапах тверднення [120] . Проте в роботі [121] показано, що активований шлак Na_2SO_4 має кращу стійкість, ніж звичайний портландцемент, що викликано впливом підвищеної температури до 600°C . Також додавання лужних добавок, таких як вапно та полікарбонатний клінкер, рання міцність активованого шлаку Na_2SO_4 може бути покращена [121]. З іншого боку, додавання лужних добавок підвищить рН активованого шлаку.

Хоча шлакоцементи, активовані Na_2SO_4 або Na_2CO_3 , показують повільне наростання міцності на ранніх стадіях, але їх повільний процес гідратації сприяє меншій усадці, а також сприяє довговічності виробів з нього.

Шлакоцемент, виготовлений з Na_2CO_3 демонструє повільний розвиток міцності на ранніх стадіях, що пов'язано з повільним твердінням [103, 122, 123]. Перед затвердінням гелевої фази в'язучого іони Ca^{2+} з шлаку, повинні прореагувати з іонами CO_3^{2-} з Na_2CO_3 , утворюючи карбонатні солі, які здатні виділяти іони OH^- для підвищення лужності в системі [124–127]. Як тільки іони CO_3^{2-} зникають, механізм активації луку можна порівняти з механізмом активації NaOH шлакоцементу. Процес повільного твердіння викликає ряд проблем під час використання Na_2CO_3 , тому останні дослідження зосереджені на прискоренні кінетики його реакцій за рахунок включення деяких добавок для поглинання іонів CO_3^{2-} [124, 127–129].

Для прискорення процесу гідратації цементу та механічних властивостей шлакоцементу, активованого Na_2SO_4 та Na_2CO_3 , автори [130, 131] до складу цементу вводили реактивний MgO у кількості 4 – 6 мас. %.

Доломіт ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) – це різновид дешевої та широко поширеної природної подвійної солі, що складається з кальцію, магнію та карбонату. З метою використання доломіту для прискорення гідратації Na_2CO_3 -активованої шлакової маси

необхідно прожарювання доломіту для повного видалення CO_3^{2-} . Прожарений доломіт складається переважно з реакційноздатних CaO і MgO , які є потенційними лужноземельними активаторами в пастах шлакоцементу [132–134].

У роботі [124] досліджений лужно-активований шлаковий цемент, який виготовлений з використанням шлаку доменної печі, активатора – твердого порошку Na_2CO_3 та доломіту. Додавання доломіту забезпечує значну кількість реактивного MgO в пасті, сприяє утворенню гідротальцитоподібної фази. Утворена стабільна двошарова структура Mg-Al працює як зв'язуючий агент для CO_3^{2-} та підвищує лужність пасти. Зразки, активовані 15 мас. % Na_2CO_3 , демонструють трохи нижчу міцність, ніж зразки, активовані 10 мас. % Na_2CO_3 . Надлишок CO_3^{2-} в системі призводить до зниження міцності.

Лужно-активований шлакоцемент, активований рідким склом, має високу міцність на стиск, однак висока усадка обмежує його популяризацію та застосування. Авторами [135] встановлено, що додавання гашеного вапна до активованого шлакоцементу рідким склом впливає на механічні властивості, автогенну усадку та усадку при висиханні. Зі збільшенням вмісту гашеного вапна від 0 до 12 мас. % механічна міцність зразків спочатку зростає, потім зменшується і досягає максимального значення при вмісті – 5 мас. %.

У статті [103] Na_2SO_4 і Na_2CO_3 використовувалися як активатори шлакоцементу у поєднанні з реакційноздатним оксидом магнію (MgO) і гідроксидом кальцію (Ca(OH)_2), які використовували для оптимізації часу схоплювання та механічних властивостей. Результати досліджень показали, що додавання Ca(OH)_2 є основним фактором, що впливає на час схоплювання шлакоцементу. Він переважно реагує з Na_2CO_3 з утворенням CaCO_3 , внаслідок чого паста шлакоцементу швидко втрачає пластичність і скорочує час схоплювання, а потім швидко набирає міцність. Na_2SO_4 і Na_2CO_3 є основними факторами, що впливають на міцність на вигин і стиск,

відповідно. Взаємодія Na_2CO_3 і $\text{Ca}(\text{OH})_2$ має суттєвий вплив на початковий час схоплювання. Високий вміст реактивного MgO може скоротити час схоплювання та збільшити механічну міцність на 28 день. Таким чином, рекомендований вміст активаторів наступний [63]: 7 мас. % Na_2SO_4 , 4 мас. % Na_2CO_3 , 3 – 5 мас. % $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 2 – 4 мас. % реактивний MgO .

Шлакоцемент, активований слаболужними активаторами, демонструє чудові екологічні та економічні переваги та хороші механічні властивості.

Найбільш перспективно використовувати замість технічних компонентів різні відходи, що містять луги. Так, наприклад, метасилікат натрію — побічний продукт нафтогазової галузі, з використанням якого одержують в'язуче міцністю 150 МПа. Як лужний компонент можуть бути також використані великотоннажні відходи виробництва сульфідів натрію, капролактаму, глинозему, кисню, а також відпрацьовані лужні розчини, одержувані при очищенні відливків від шлаку, пригару та окалини [62].

6. ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ ШЛАКОЛУЖНОГО В'ЯЖУЧОГО МАТЕРІАЛУ

Шлаколужні в'язучі матеріали широко використовуються у сучасному будівництві, оскільки дозволяють замінити частково або повністю такий важливий компонент будівельних сумішей як портландцемент. Їх перевагами є висока легкоукладуваність цементної суміші; підвищена антикорозійність, що забезпечує тривалий термін служби залізобетонних виробів; підвищена водостійкість, яка захищає виріб від вишелушування і розтріскування; низьке виділення тепла у процесі гідратації, ця властивість зменшує ймовірність деформацій у процесі набору міцності бетоном та перешкоджає розтріскуванню бетону.

За підсумкової міцності шлаколужні в'язучі матеріали анітрохи не поступаються портландцементом. Чим старіше шлаколужне в'язуче, тим воно міцніше [136–140]. Світлий відтінок шлаколужних в'язучих матеріалів робить їх просто незамінними при виконанні штукатурних робіт, що в подальшому дозволяє істотно заощадити на барвниках.

При отриманні шлаколужних в'язучих матеріалів доменні шлаки мають найбільше значення.

Вихід шлаку на 1 т чавуну складає на теперішній час 0,4 – 0,6 т.

Активність в'язучих можна регулювати вибором вихідної сировини і співвідношенням компонентів [141]. Введення різних добавок мінерального походження (глини, стекол, склоподібних і кристалічних гірських порід і відходів виробництва, а також спеків і клінкерних речовин, у тому числі портландцементного клінкеру) дозволяє отримати шлаколужні в'язучі матеріали з комплексом заданих властивостей.

Інтенсивність наростання міцності шлаколужних в'язучих матеріалів залежить від складу шлаків і природи лужного компонента. У ранні терміни тужавіння вона визначається загальною основністю в'язучої системи. При зменшенні

основності шлаків необхідно збільшити основність лужного компонента.

Швидкість процесів структуроутворення шлаколузних в'язучих матеріалів, а також набір міцності, істотно залежить від хімічного, мінералогічного та фазового складу шлаків. Так, зі збільшенням основності шлаків вона зростає, що підтверджується більш високою міцністю в'язучих на основних шлагах, що тверднули в нормальних умовах 28 діб.

При розробці шлаколузних в'язучих матеріалів використовувались наступні сировинні матеріали:

- відвальний доменний шлак ПрАТ «Камет-Сталь»;
- портландцемент ПЦ 1-500Р-Н (СЕМ 1 42,5 Р) ПрАТ «Івано-ФранківськЦемент»;
- пісок тонкомелений АТ «Новоселівський гірничо-збагачувальний комбінат» (Харківська обл.).

Доменний відвальний шлак отриманий у вигляді крупнодисперсного порошку, що не дозволяє використовувати його при отриманні шлаколузних в'язучих без додаткової обробки. Тому для проведення випробувань шлак домелений до величині питомої поверхні, близької до портландцементу.

Для встановлення можливості використання шлаку ПрАТ «Камет-Сталь» було визначено його хімічний склад, мас. %: SiO_2 – 12,26; Al_2O_3 – 3,47; Fe_2O_3 – 27,70; CaO – 47,50; MgO – 3,97; MnO – 0,91; SO_3 – 0,60; TiO_2 – 0,10; P_2O_5 – 3,03; SrO – 0,30; R_2O – 0,06; Cr_2O_3 – 0,10.

За результатами рентгенофазового аналізу (рис. 13) встановлено, що основною фазою шлаків є $\text{Ca}(\text{OH})_2$, який утворюється при гідратації CaO , залишкові піки якого спостерігаються на рентгенограмі.

CaCO_3 утворюється при взаємодії $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та CaO з CO_2 .

Наявні також піки, характерні для складного феросилікату кальцію складу CaFeSiO_4 , загальна кількість якого не перевищує 10 мас. %.

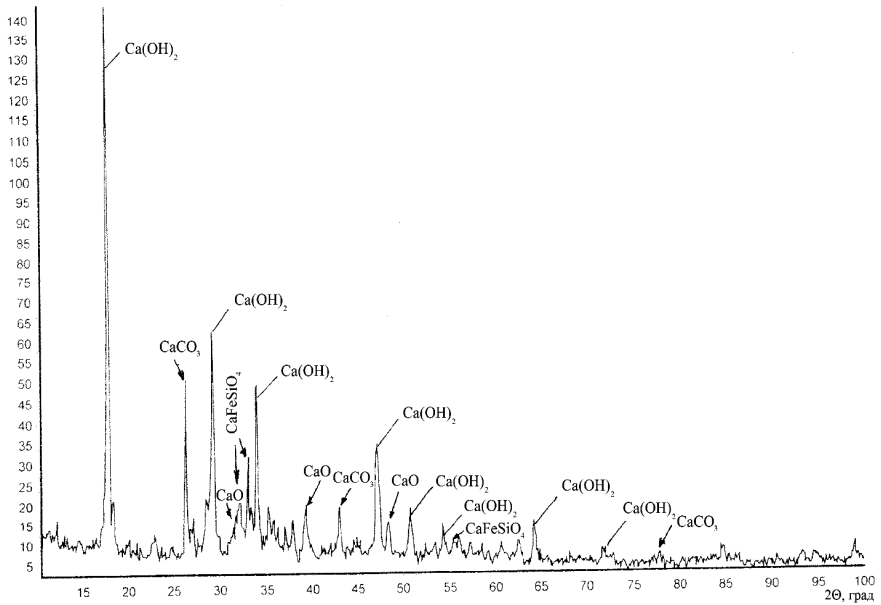


Рисунок 13 – Рентгенограма відвального шлаку
ПрАТ «Камет-Сталь»

В результаті проведеного аналізу встановлено, що шлак може бути використаний у складі шлаколужного в'язучого при використанні лужних активаторів твердіння.

Якість гранульованого шлаку, застосовуваного при виробництві в'язучих матеріалів, визначається коефіцієнтом якості, який для даного шлаку складає 4,44, що дозволяє віднести шлак до першого сорту, внаслідок чого він може бути використаний для отримання високоякісного шлаколужного в'язучого матеріалу.

Залежність гідралічної активності доменного шлаку розраховують за модулем активності, який для розглянутого шлаку складає 3,27, це свідчить про можливість шлаку тверднути у присутності активаторів.

Для затворювання шлаку використовували:

– воду до отримання тіста з водов'язучим відношенням 0,27;

– розчин каустичної соди з концентрацією 14 мас. % до отримання тіста з рідиннов'язучим відношенням 0,25;

– натрієве рідке скло з модулем 2,9 та густиною 1300 кг/м³ до отримання тіста з рідиннов'язучим відношенням 0,31.

Були сформовані зразки у вигляді кубів з розміром ребра 50×50×50 мм, які тверднули впродовж 1 доби у повітряних умовах [142]. У подальшому зразки зберігали у повітряних, повітряно-вологих умовах та у воді. Активність зразків після 7 діб тверднення у різних умовах наведена у табл. 3.

Таблиця 3 – Міцність на стиск зразків шлаколузних в'язучих у різних умовах тверднення при використанні різних активаторів

Активатор	Границя міцності зразків, МПа, в умовах тверднення		
	Повітряні	Повітряно-вологі	У воді
Вода	4,0	2,0	0,0
NaOH	4,0	3,0	0,0
Рідке скло	7,2	6,0	7,2

Слід зазначити, що зразки, затворені водою та NaOH, які тверднули у воді, почали руйнуватись на другу добу тверднення, що відповідає активній гідратації CaO зі збільшенням об'єму.

Таким чином, як активатор тверднення для шлаколузного в'язучого вибрано рідке скло.

Оскільки за результатами визначення високої міцності шлак не має, то для її підвищення і як додатковий активатор тверднення було запропоновано використовувати портландцемент. Однак при цьому відбувається миттєве тужавіння шлакоцементної композиції, тому як сповільнювач запропоновано застосувати тонкомелений пісок.

Оптимізація кількісного співвідношення компонентів шлаколузної композиції проводилася за допомогою симплекс-гатчастого методу планування експерименту [143]. Для опису

залежності міцності композиції від кількісного співвідношення компонентів використовували поліном неповного третього порядку. Матриця планування експерименту наведена в табл. 4.

Таблиця 4 – Матриця планування експерименту

Коефіцієнт полінома	Компоненти суміші			Границя міцності при стиску (Y_o), МПа, при твердненні зразків 28 діб в умовах	
	пісок (x_1)	шлак (x_2)	цемент (x_3)	повітря	вода
η_1	1	0	0	2,4	3,9
η_2	0	1	0	7,8	15,5
η_3	0	0	1	33,0	34,0
η_{12}	0,5	0,5	0	1,9	1,9
η_{13}	0,5	0	0,5	14,6	18,4
η_{23}	0	0,5	0,5	14,6	21,3
η_{123}	0,33	0,33	0,33	16,5	25,3

За результатами експериментальних даних розраховано коефіцієнти поліномів, що виражають залежність міцності (Y_o) від кількісного співвідношення компонентів шлаколузної композиції. Рівняння регресії мають вигляд:

при твердненні у повітряних умовах

$$Y_{\sigma} = 2,4 \cdot x_1 + 7,8 \cdot x_2 + 33,0 \cdot x_3 - 12,8 \cdot x_{12} - 12,4 \cdot x_{13} - 23,2 \cdot x_{23} + 201,9 \cdot x_{123};$$

при твердненні у воді

$$Y_{\sigma} = 3,9 \cdot x_1 + 15,5 \cdot x_2 + 34,0 \cdot x_3 - 31,2 \cdot x_{12} - 2,2 \cdot x_{13} - 13,8 \cdot x_{23} + 344,1 \cdot x_{123},$$

де x_1 , x_2 , x_3 – вміст у шлаколузній композиції піску, шлаку та цементу, відповідно, мас. %.

Адекватність рівняння перевірялася за допомогою критерію Ст'юдента і постановкою додаткових контрольних експериментів. Рівняння регресії розраховувалися за допомогою ЕОМ з кроком варіювання 10 мас. %. За результатами виконаних розрахунків та математичної обробки результатів експерименту побудовано симплекс – діаграми «склад – міцність» і проєкції ліній рівного рівня для композицій, що тверднули у повітряних умовах та у воді (рис. 14 та рис. 15).

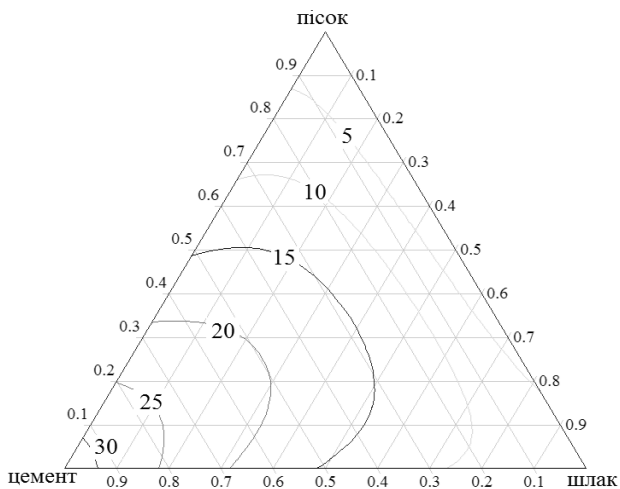


Рисунок 14 – Симплекс – діаграма «склад композиції – міцність» та проєкції ліній рівного рівня для зразків, що тверднули у повітряних умовах

Як видно з отриманих результатів, більшу міцність мають зразки, що тверднули у воді, що обумовлено наявністю у складі композиції гідралічно активного портландцементу.

Слід зазначити, що хід ліній рівного рівня міцності на обох діаграмах майже однаковий. Різниця спостерігається при нарощуванні міцності понад 20 МПа. Оскільки у початковий період тужавіння таких композицій міцність залежить від механізму тверднення портландцементу, то можна припустити, що при збільшенні кількості шлаку у складі шлаколувної

композиції механізм тверднення буде змінюватись і нарощування швидкості буде сповільнюватись.

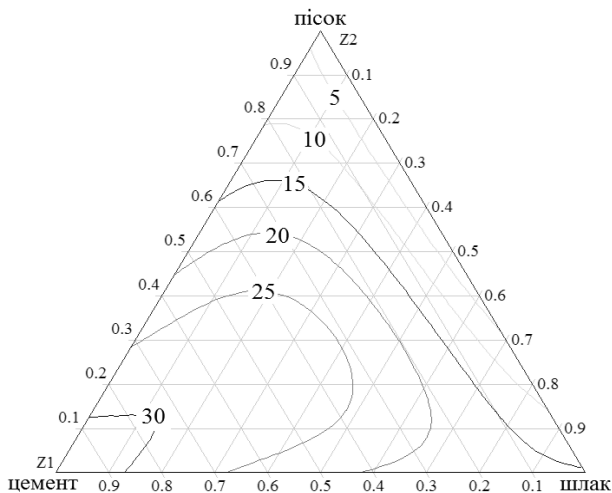


Рисунок 15 – Симплекс – діаграма «склад композиції – міцність» та проекції ліній рівного рівня для зразків, що тверднули у воді

Таким чином, для отримання шлаколувної композиції високої міцності (понад 25 МПа) на основі відвального доменного шлаку ПрАТ «Камет-Сталь», портландцемент ПЦ 1-500Р-Н (СЕМ 1 42,5 R) ПрАТ «Івано-ФранківськЦемент» та піску тонкомеленого АТ «Новоселівський гірничо-збагачувальний комбінат», зачинених розчином рідкого скла при твердненні у воді необхідно дотримуватись наступного кількісного співвідношення компонентів: шлак – 5 – 40 мас. %; тонкомелений пісок – 5 – 30 мас. %; портландцемент – 30 – 90 мас. %.

7. РОЗРОБКА СКЛАДІВ ШЛАКОЛУЖНИХ В'ЯЖУЧИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ТРОТУАРНИХ ВИРОБІВ

Дослідження питань ефективності екологічної модернізації для вибраної галузі є надзвичайно актуальним, оскільки цементне виробництво є традиційною і важливою галуззю виробництва для економіки країни і чинить значний вплив на її навколишнє середовище. Цементна промисловість України не відповідає конкурентним вимогам європейських виробників за ціновими і екологічними показниками. Можливість ефективного поєднання екологічних засад із традиціями цементного виробництва є кроком на шляху до якісного перетворення галузі [144] .

Останнім часом у виробництві будівельних матеріалів використовують шлаки, які за своїми фізичними та хімічними властивостями аналогічні магматичним породам, що містять основні силікати кальцію. Шлаки чорної металургії, які раніше вважалися відходами, зараз традиційно використовуються у виробництві цементу. Домінуючий раніше мокрий спосіб виробництва цементу виключав їх використання, оскільки шлаки при зволоженні тужавіють. Але сьогодні все більше підприємств виробляють цемент сухим способом, що дає можливість розширити споживання шлаку як сировинного матеріалу. Використання шлаку у виробництві цементу дає значні переваги, такі як нижча теплота гідратації, більш висока сульфато- і кислотостійкість, нижча проникність та більш висока корозійна стійкість, а головне повторне використання побічних продуктів сталеплавильного виробництва [145] .

Оскільки переважним методом обробки шлаків є грануляція, то була встановлена можливість використання доменного гранульованого шлаку ПрАТ «Камет-Сталь» для отримання будівельних матеріалів дорожнього призначення.

При розробці шлаколузних в'язучих використовувались наступні сировинні матеріали:

- гранульований шлак ПрАТ «Камет-Сталь» (м. Кам'янське);
- портландцемент ПЦ 1-500Р-Н (СЕМ 1 42,5 R) ПрАТ «Івано-ФранківськЦемент»;
- глина шамотна марки ПГОСА ТОВ «СтарДейл».

Як лужні затворювачі використовували натрієве рідке скло з модулями 2,3–2,9 густиною 1300 кг/м³; 14 % розчин соди каустичної; 18 % розчин соди кальцинованої. Розчини готували з використанням води питної з джерел централізованого водопостачання за ДСТУ 7525:2014.

Доменний гранульований доменний шлак ПрАТ «Камет-Сталь» поставляється підприємством споживачам у меленому вигляді. Визначена за допомогою методу повітропроникності площа питомої поверхні меленого шлаку складає 510 м²/кг та характеризується залишком на ситі №008 у кількості 6–8 мас. %. Оскільки вказана тонкість помелу у півтора рази перевищує площу питомої поверхні для цементу, то отриманий шлак може бути використаний без додаткового помелу.

Рідке скло використовувалось у товарному вигляді, додатково контролювалася лише густина, контроль здійснювався за допомогою набору ареометрів. Розчини лугів, та рідкого скла, для приготування зразків в'язучих, готувались заздалегідь.

Основою для отримання шлаколузних в'язучих є доменний гранульований молотий шлак ПрАТ «Камет-Сталь», який відповідає ДСТУ Б В.2.7-302:2014 «Шлак доменний гранульований для цементів, бетонів і будівельних розчинів». Хімічний склад шлаку мас. %: SiO₂ – 38,18; Al₂O₃ – 7,95; Fe₂O₃ – 2,51; CaO – 47,87; MgO – 3,19; MnO – 0,3. За коефіцієнтом якості, який для даного шлаку складає 1,55, його віднесено до відходів 1 сорту, тому він може використовуватись для створення будівельних матеріалів без додаткової обробки. Модуль основності даного шлаку складає 1,1, модуль активності

– 0,21, тобто, шлак відносяться до основних та може бути активізований за лужним методом активації.

Для встановлення фазового складу проведений рентгенофазовий аналіз гранульованого шлаку. Рентгенограма шлаку наведена рис. 16.

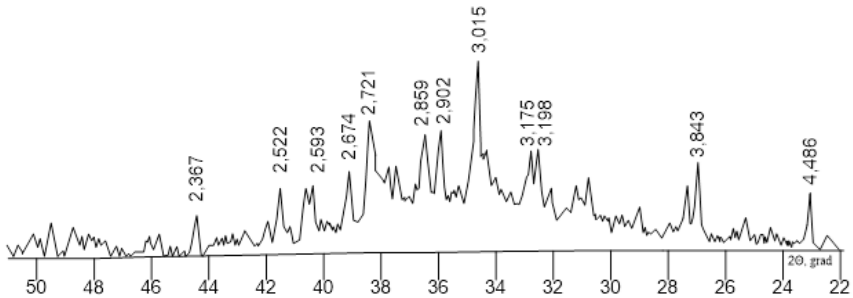


Рисунок 16 – Рентгенограма доменного гранульованого шлаку
ПрАТ «Камет-Сталь»

В результаті проведеного аналізу встановлено, що значна частина шлаку знаходиться у рентгеноаморфному (склоподібному) стані. Це пояснюється тим, що при грануляції рідкий сплав шлаку не встигає закристалізуватися і твердне у скло. Також на рентгенограмі присутні піки, що відповідають фазам, характерним для доменних гранульованих шлаків: ранкініт, бредігіт, аліт, мервініт. Ці сполуки при затворенні водою мають слабкі в'язучі властивості, тому використовуються активізатори тверднення.

Портландцемент вводився до складу матеріалу як компонент, який пробуджує тверднення шлаку за комплексною активізацією. Глина вводилась до складу матеріалу для зв'язування новоутворених алюмосилікатів лужних металів та знищення висолів, а також для покращення таких показників якості готових виробів як морозостійкість та водопоглинання.

Підготовка сировинних матеріалів та змішування шлаколужного в'язучого проводилось у металічному кульовому млині впродовж 20 хв. для гомогенізації в'язучого. Отриману

суміш затворювали лужними розчинами. Затворену суміш укладали у металеві форми – куби розміром 50×50×50 мм. Зразки зберігали у формах впродовж 1 доби у повітряно-вологих умовах. Через 1 добу форми розбирали і зразки зберігали впродовж 28 днів в аналогічних умовах. Через 2 та 28 днів визначили міцність отриманих зразків.

Кількісний склад розроблених композицій шлаколузних в'язучих матеріалів наведений у табл. 5.

Таблиця 5 – Кількісний склад та фізико-механічні властивості зразків розроблених складів шлаколузних в'язучих матеріалів

№	Склад шлаколузного в'язучого, мас. %			Затворювач	Добавка до затворювача	Відношення затворювач / тверда речовина	σ _{ст} , МПа, у віці	
	шлак	Щ	глина				2 доби	28 днів
ЩД	100	-	-	Na ₂ SiO ₃ , M = 2.3	-	0,27	21,9	52,5
1Д	91	3	6	NaOH	-	0,32	2,4	20,4
2Д	91	3	6	Na ₂ CO ₃	-	0,27	22,7	35,9
3Д	91	3	6	Na ₂ SiO ₃ , M = 2.9	-	0,42	5,5	18,8
4Д	91	3	6	Na ₂ SiO ₃ , M = 2.9	Ca(NO ₃) ₂	0,3	21,5	42,9
5Д	91	3	6	Na ₂ SiO ₃ , M = 2.9	Цукор	0,34	20,0	42,6
6Д	91	3	6	Na ₂ SiO ₃ , M = 2.3	-	0,35	17,2	42,9
7Д	91	3	6	Na ₂ SiO ₃ , M = 2.3	Цукор	0,27	22,9	47,1
8Д	91	3	6	Na ₂ SiO ₃ , M = 2.3	СДБ	0,28	21,9	46,1
9Д	91	-	6	Na ₂ SiO ₃ , M = 2.3	-	0,26	23,9	51,9
10Д	91	-	6	Na ₂ SiO ₃ , M = 2.3	Na ₂ SiF ₆	0,25	24,3	36,3

В ході експериментів за ціль малося визначення найбільш ефективного способу активації для отримання в'язучого, вплив добавок на властивості зразків, можливість поєднання активуючих добавок для отримання стабільних результатів властивостей в'язучого.

Необхідно відзначити підвищені показники міцності при активації чистого шлаку розчинами рідкого скла (склад ШД, табл. 5). Спостерігалися наступні залежності міцності зразків від показників затворювача: зростання міцності зі зменшенням модуля рідкого скла. В цілому, можливим є використання рідкого скла із широкими межами значень модуля, але це відбивається на термінах тужавіння набору та кінцевій міцності зразків.

При введенні до складу композиції портландцементу спостерігається швидке тужавіння зразків, термінами від 5 до 15 хвилин, що не відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-238:2010 «Будівельні матеріали. Плити бетонні тротуарні. Технічні умови». Для уповільнення термінів тужавіння використовувалися наступні добавки: цукор 0,1%; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,017%; СДБ 0,1%; Na_2SiF_6 4%. Добавки вводили у кількостях, стандартних для зміни термінів тужавіння портландцементу.

Введення добавок чинить на композиції пластифікуючу дію, але несуттєво впливає на терміни тужавіння, початок тужавіння у цілому збільшився на 5–7 хвилин. Оскільки регулювати терміни тужавіння за допомогою тонкості помелу шлаку неможливо, тому найдоцільніше регулювати даний параметр зміною кількості цементу у складі композиції. Наявність портландцементу у складі зразків, які були затворенні розчином рідкого скла, впливала на них збільшенням міцності, але скороченням термінів тужавіння. За присутності цементу у кількості більше 5 мас. % спостерігалось миттєве тужавіння. Достатня кількість цементу для відповідних показників міцності і нормованих термінів тужавіння складає 3 мас. %.

На уповільнення тужавіння позитивно впливає глина, при додаванні якої маса є більш пластичною. Глина при затворенні композиції адсорбує деяку кількість затворювача, не даючи йому миттєво реагувати зі шлаком та цементом. Але, суттєве, до 10 – 15 мас.%, збільшення кількості глини в складі зразків негативно впливає на кінцеву міцність. Через це оптимальною кількістю глини у складі композиції обрано 6 мас.%. Така кількість позитивно впливає на міцність шляхом додаткового утворення гідроалюмосилікатів, та допомагає зарано не втрачати рухливість розчину.

Виключення зі складу глини або портландцементу призводить до суттєвого зниження міцності отриманих виробів.

Зразки, що були затворені розчинами кальцинованої та каустичної соди виявили значно нижчу міцність, ніж зразки з рідким склом. Окрім того, значним недоліком слід вважати сильні висоли у всіх зразків. Не змогли зарадити в їх подоланні глина та додатково введений мікрокремнезем, тому використовувати такі в'язучі для виготовлення будівельних виробів недоцільно. В окремих випадках, для отримання спеціальних властивостей та при неможливості використання рідкого скла можливе застосування даного способу активації. Є дані [146] щодо вогнестійких властивостей таких в'язучих. Вони не тільки не втрачають міцності при нагріванні їх до високих температур, але й нарощують її.

Якщо порівнювати зразки, що затворені розчинами рідкого скла з різними модулями (рис. 17), можна заключити наступне: зменшення модуля рідкого скла позитивно впливає як на початкову, так і на кінцеву міцність зразків, що не суперечить даним, отриманим іншими авторами [147].

Для визначення складу продуктів затворення розроблених матеріалів виконано рентгенографічний аналіз зразку 6Д у віці тверднення 2 та 28 діб.

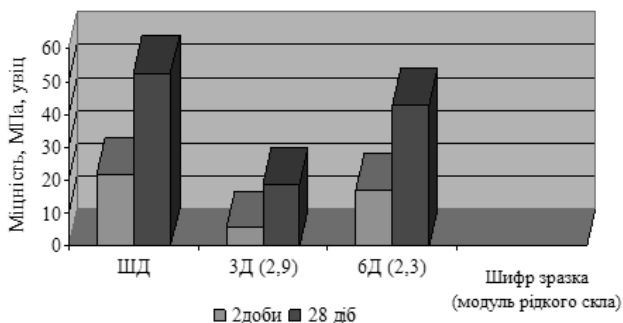


Рисунок 17 – Діаграма порівняння міцності зразків з використанням рідкого скла з різними модулями

На рентгенограмах, приведених на рис. 18 та 19, чітко фіксуються поступове розширення піків гідралічно неактивних сполук, присутніх у вихідному шлаці.

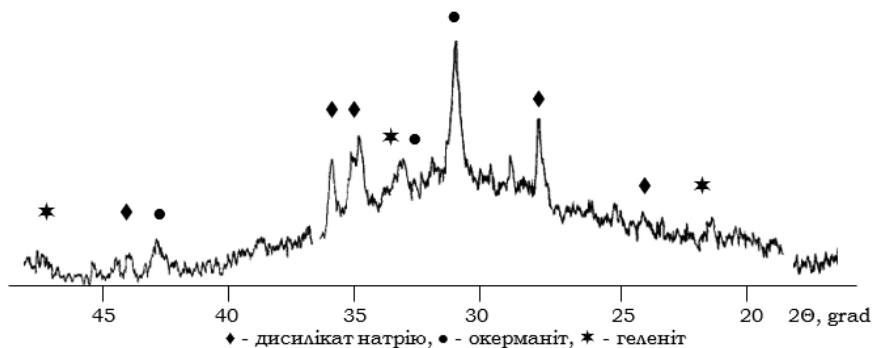


Рисунок 18 – Штрих – рентгенограма шлаколужного в'язучого матеріалу, затвореного рідким склом у віці 1 доби

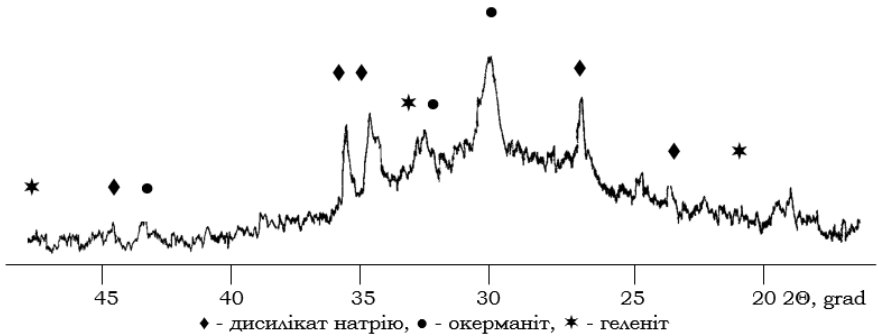


Рисунок 19 – Штрих – рентгенограма шлаколужного в'язучого матеріалу, затвореного рідким склом у віці 28 діб

Піки, які відносяться до силікатів кальцію, відсутні на рентгенограмах зразку вже на 2 добу тверднення, що вказує на характер їх гідратації за додаткової присутності портландцементу та глини. На рентгенограмі зразка у віці 28 діб, піки значно ширші, ніж у віці 2 діб, з чого можна зробити висновок, що міцний синтетичний камінь, отриманий з в'язучого, не втрачає рентгеноаморфної фази. Це буде зумовлювати подальший приріст зміцнення бетону в продовж часу його використання завдяки поступовому викристалізуванню сполук, що надають міцність виробу.

Твердіння шлаколужних композицій обумовлено гідратацією шлакового скла під впливом гідроксильних іонів з утворенням низькоосновних гідросилікатів кальцію групи CSH (B), а також гідрогранатів та гідроалюмосилікатів натрію. Цей процес проходить повільно, а після завершення гідратування, процеси продовжують проходити в твердофазних реакціях. Цим пояснюються здобуття міцності шлаколужними цементами, у довготривалі терміни.

Визначення основних фізико-механічних та технічних властивостей отриманих шлаколужних бетонів відбувалося

згідно ДСТУ Б В.2.7-238:2010 «Будівельні матеріали. Плити бетонні тротуарні. Технічні умови».

До основних фізико-механічних та технічних властивостей розроблених шлаколузних бетонів відноситься: міцність при стиску, морозостійкість, стійкість до стирання, водопоглинання.

Для визначення цих показників були виготовлені наступні зразки: для визначення міцності при стиску, водопоглинання та морозостійкості – куби з розміром ребра 50 мм методом віброущільнення; для визначення стійкості до стирання – плитки розміром 160×40×40 мм методом віброущільнення з поступовим укладанням шарів матеріалу (шар товщиною 10 см з віброущільненням впродовж 30 секунд, потім шар товщиною 30 см з віброущільненням до загального часу 2 хвилини).

Склад зразків був наступним: 25 мас. % шлаколузного в'язучого матеріалу оптимального складу, 75 мас. % гранітного відсіву (60 мас. % фракції $(2 - 1,25) \cdot 10^{-3}$ м та 40 мас. % фракції $(1,25 - 0,63) \cdot 10^{-3}$ м).

Усі зразки після формування витримували впродовж 24 годин у повітряно-вологих умовах, а потім – 28 діб у аналогічних умовах.

Після цього зразки піддавали випробуванням.

Результати визначення основних фізико – механічних та технічних властивостей зразків шлаколузних бетонів наведений у табл. 6.

Таким чином, за даними ДСТУ розроблений шлаколузний бетон має марку за міцністю при стиску В 150. При кліматичному виконанні УХЛ4 за ДСТУ EN 60529:2018 при розрахунковій температурі зовнішнього повітря найбільш холодної п'ятиденки району будівництва 5 – 15 °С марка бетону за морозостійкістю складає F 150. Водопоглинання бетону та стійкість до стирання відповідає вимогам ДСТУ.

Таблиця 6 – Основні фізико – механічні та технічні властивості зразків шлаколуужних бетонів

Властивість	Значення
Міцність при стиску, кг/см ² , у віці	
1 доба	97
3 доби	115
7 діб	142
28 діб	170
Водопоглинання, %	4,2
Морозостійкість, цикли	більше 25 (без зміни міцності)
Стійкість до стирання, г/см ²	0,8

За результатами випробувань та ґрунтуючись на вимогах державних стандартів можна зробити висновок, що отримані бетони на шлаколуужних в'язучих матеріалах можуть бути використані для створення покриттів садово-паркових та садових доріжок, тротуарів у внутрішньо-квартальних проїздах.

Оскільки затворення таких виробів відбувається за допомогою рідкого скла, то такі вироби стійкі до дії більшості мінеральних та органічних кислот, крім фтористоводневої, кремнефтористоводневої кислот та лугів.

На основі розробленого шлаколуужного в'язучого матеріалу оптимального складу було отримано зразки готових виробів – тротуарні плитки. У якості заповнювачів використовувались пісок та гранітний відсів.

Склад плитки наступний: 43 % шлаколуужного в'язучого оптимального складу, 36 % гранітного відсіву та 21 % піску.

Вихідні матеріали змішувались у кульовому металічному млині впродовж 20 хв., для гомогенізації суміші.

Суміш затворювалась рідким склом, плитка виготовлялась у металічній формі розміром $(200 \times 160 \times 70) \cdot 10^{-3}$ м методом віброуцільнення.

Форми розбирались через 4 години після виготовлення виробів і висушувались при температурі 60 °С впродовж 10 годин.

Отримані плитки мали міцність на стиск 200 кг/см², морозостійкість у режимі змінного заморожування при температурі – 20 °С та відтаювання більше ніж 25 циклів. Таким чином, готові вироби у вигляді тротуарної плитки на основі розробленого шлаколужного в'язучого матеріалу оптимального складу має марку 200, є морозостійкими та відповідають державному стандарту України на такі вироби.

Таким чином, досліджено хімічний та фазовий склад гранульованого доменного шлаку заводу «Камет-Сталь» та визначено що він може використовуватися як вихідний матеріал при виробництві шлаколужного в'язучого. Розроблено склад шлаколужного в'язучого матеріалу на основі дослідженого доменного шлаку, та обрано оптимальну вихідну суміш, яка складається з 91 мас. % доменного гранульованого шлаку, 6 мас. % глини та 3 мас. % портландцементу, затворених рідким склом з модулем 2,3 густиною 1300 кг/м³. Визначено основні фізико-механічні та технічні властивості розробленого шлаколужного в'язучого матеріалу та встановлено, що оптимальний склад має підвищену міцність у початкові терміни тужавіння та продовжує нарощувати її за рахунок перекристалізації новоутворень та рентгеноаморфної шлакової склофази. Отримані за результатами досліджень шлаколужні в'язучі матеріали є високоміцними та можуть бути використані для отримання найпоширенішого будівельного матеріалу цивільного будівництва – тротуарної плитки.

8. ВПЛИВ АКТИВАТОРІВ ТВЕРДНЕННЯ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ШЛАКОЛУЖНИХ В'ЯЖУЧИХ МАТЕРІАЛІВ

Останніми роками дослідження лужноактивованих матеріалів на основі в'язучих матеріалів, а саме доменних шлаків, стали популярною темою в академічних колах [148–150]. Авторами [151, 152] доведено, що доменні шлаки стають високоактивними з лужним активатором, що створює умови для набору міцності. Більш того механічні властивості, термостійкість та корозійна стійкість отриманих матеріалів краща ніж звичайних матеріалів на основі портландцементу [153, 154].

При розробці шлаколужних в'язучих матеріалів використовувались наступні сировинні матеріали:

- гранульований шлак ПАТ «Запоріжсталь»;
- портландцемент ПЦ 1-500Р-Н (СЕМ 1 42,5 R) ПрАТ «Івано-ФранківськЦемент»;
- глина шамотна марки ПГОСА ТОВ «СтарДейл».

Як лужні затворювачі використовували натрієве рідке скло з модулями 2,3–2,9 густиною 1300 кг/м³; 14 % розчин соди каустичної; 18 % розчин соди кальцинованої. Розчини готували з використанням води питної з джерел централізованого водопостачання за ДСТУ 7525:2014.

Доменний гранульований шлак ПАТ «Запоріжсталь» був отриманий у вигляді гранул, розміром від 0,5 до 10мм. Для проведення досліджень шлак був висушений та розмелений до площі питомої поверхні, яка відповідає тонкості портландцементу.

Рідке скло використовувалось у товарному вигляді, додатково контролювалася лише густина, контроль здійснювався за допомогою набору ареометрів. Розчини лугів, та

рідкого скла, для приготування зразків в'язучих, готувались заздалегідь.

Основою для отримання та дослідження шлаколужних в'язучих матеріалів є доменний гранульований молотий шлак ПАТ «Запоріжсталь», який відповідає ДСТУ Б В.2.7-302:2014 «Шлак доменний гранульований для цементів, бетонів і будівельних розчинів». Хімічний склад шлаку мас. %: SiO_2 – 38,98; CaO – 48,68; Al_2O_3 – 7,14; FeO – 0,16; MgO – 4,07; S – 0,97. За коефіцієнтом якості, який для даного шлаку складає 1,54, його віднесено до відходів 1 сорту, тому він може використовуватись для створення будівельних матеріалів без додаткової обробки. Модуль основності даного шлаку складає 1,14, модуль активності – 0,18, тобто, шлак відноситься до основних та може бути активізований за лужним методом активації.

Для встановлення фазового складу був проведений рентгенофазовий аналіз гранульованого шлаку. Рентгенограма шлаку наведена рис. 20.

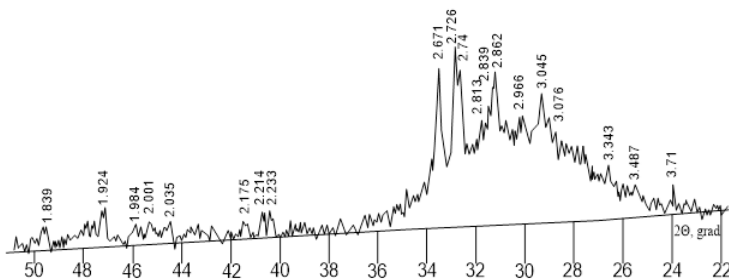


Рисунок 20 – Рентгенограма доменного гранульованого шлаку ПАТ «Запоріжсталь»

За результатами проведеного аналізу встановлено, що основу шлаку складає склоподібна фаза. Це пояснюється тим, що комплексні аніони $[\text{SiO}_3]^{2-}$, $[\text{Si}_3\text{O}_5]^{2-}$, $[\text{AlO}_4]^{5-}$ взаємодіють у розплавленому шлаку з іонами-модифікаторами (катіонами кальцію, магнію, заліза) і один з одним, утворюючи складні

комплексні ланцюги типу $[-Me-O-Si-]$ різної довжини. При швидкому охолодженні розплав комплексні іони не встигають розщепитися й утворити більш прості й рухливі угруповання іонів, які легко могли б дифундувати в розплаві й служити структурними елементами виникаючих зародків кристалів. У результаті рідкі шлаки при їхньому швидкому охолодженні переохолоджуються й тверднуть у скло [155]. Структура шлакового скла аналогічна структурі звичайного скла і являє собою тривимірну сітку, утворену комплексними іонами й іонами-модифікаторами. Разом з тим у шлаковому склі спостерігаються й кристаліти – угруповання іонів з координацією й щільністю, що наближаються до відповідних показників у кристалічних тіл.

Основними кристалічними компонентами досліджуваного шлаку є тверді розчини геленіту та окерманіту (меліліти), ранкініт, мервініт. Склоподібна фаза при звичайних температурах є нестійкою й під впливом зовнішніх факторів (води) прагне перейти в стабільну кристалічну фазу. Висока внутрішня хімічна енергія скла забезпечує йому підвищену розчинність, результатом чого є утворення метастабільних пересичених розчинів й їхня кристалізація. Кристалогідрати, що утворюються, викликають повільне твердіння гранульованих шлаків. Для підвищення гідралічної активності шлаків використовуються активізатори тверднення.

Прискорення гідратації склоподібних шлаків у присутності надлишкової кількості іонів Ca^{2+} (лужна активація шлаків) обумовлюється взаємодією кальцію з іонами алюмінію й кремнію, розташованими в поверхневих шарах окремих часточок матеріалу. Алюмінати і силікати кальцію, що утворюються, деформують (розкривають) решітку шлаків і підвищують його активність. Якщо врахувати підвищену розчинність склоподібної фази, то присутність вільного $Ca(OH)_2$ сприяє інтенсивному утворенню гідроалюмінатів і гідросилікатів кальцію й у розчині. Оскільки при твердненні портландцементу

виділяється значна кількість кальцію гідроксиду, то саме його використовували для комплексної активації шлаку. Глина вводилась до складу матеріалу для зв'язування новоутворених алюмосилікатів лужних металів та знищення висолів, а також для покращення таких показників якості кінцевих виробів як морозостійкість, водопоглинання.

Як вже було зазначено, використовуваний шлак був домелений. Відомо [156], що питома поверхня шлаку для отримання шлаколужних в'язучих повинна бути не менш 400 м²/кг. Для цього помел необхідно проводити до проходу шлаку крізь сито № 008 не менш 75%. При цьому питома поверхня шлаку, виміряна методом повітропроникності становить 875 м²/кг. Під час проведення дослідів використовувався шлак з тонкістю помелу від 300 до 900 м²/кг.

Шлак був заздалегідь висушений у сушильній шафі при температурі 105-110 °С, а потім розмелений у металевому кульовому млині з металевими помельними тілами. При спробах помелу вологого шлаку спостерігалось «залипання» помельного барабану. При розвантажуванні матеріалу серед меленого шлаку знайдені непомічені часточки, що собою не являють шлак, а, ймовірно, є закристалізованими включеннями твердих мінералів, які не піддаються помелу. Таку особливість слід мати на увазі при організації процесу в промислових масштабах, та виборі методів виділення таких часток, в залежності від необхідності для конкретних виробів.

Підготовка сировинних матеріалів та змішування шлаколужного в'язучого проводилось у металічному кульовому млині впродовж 20 хв, для гомогенізації в'язучого. Отриману суміш затворювали лужними розчинами, укладали у металеві форми – куби розміром 50×50×50 мм. Зразки зберігали у формах впродовж 1 доби у повітряно-вологих умовах. Через 1 добу форми розбирали і зразки зберігали впродовж 28 діб в аналогічних умовах. Через 2 та 28 діб визначили міцність отриманих зразків.

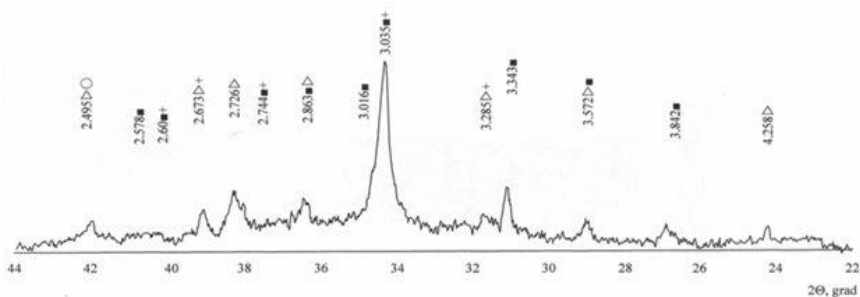
Кількісний склад та основні фізико-механічні властивості розроблених композицій шлаколужних в'язучих матеріалів наведені у табл. 7.

Таблиця 7 – Кількісний склад та фізико-механічні властивості зразків розроблених складів шлаколужних в'язучих матеріалів

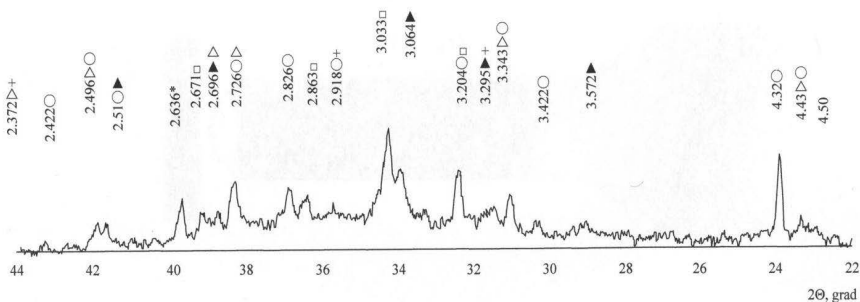
№	Склад шлаколужного в'язучого, мас. %			Затворювач	Відношення затворювач / тверда речовина	σ _{ст} , МПа, у віці	
	шлак	глина	ПЦ			2 доби	28 діб
ША	100	-	-	Na ₂ SiO ₃ , М = 2,45	0,31	14,3	54,9
1А	94	6	-	Na ₂ SiO ₃ , М = 2,45	0,25	18,1	58,5
2А	91	6	3	Na ₂ SiO ₃ , М = 2,45	0,23	30,5	60,1
3А	91	6	3	NaOH	0,25	6,2	19,7
4А	94	-	6	NaOH	0,23	14,3	21,9
5А	87	10	3	NaOH	0,24	8,8	18,8
6А	82	15	3	NaOH	0,27	7,2	17,2
7А	85	10	5	NaOH	0,33	10,7	22,5
8А	91	6	3	Na ₂ CO ₃	0,25	1,9	4,7
9А	94	-	6	Na ₂ CO ₃	0,25	23,4	45,8
10А	94	-	6	Na ₂ SiO ₃ , М = 2,45	0,26	21,9	56,6
11А	91	6	3	Na ₂ CO ₃ при помелі	0,3	21,9	34,7
12А	91	6	3	Na ₂ CO ₃ + кремнієві відходи при помелі	0,31	21,9	34,6

Найбільше впливає на міцність та на терміни тужавіння зразків тонкість помелу шлаку. При збільшенні тонкості помелу терміни тужавіння різко зменшувались. При тонкості більше 1000 м²/кг зразки тужавили миттєво, ще до того як розчин в'язучого був поміщений у форми.

Рентгенограми зразків, затворених різними активаторами, наведені на рис. 21 та 22.



○ - кварц; ■ - бредігіт; + - солі натрію, Δ - кальцит
Рисунок 21 – Рентгенограма шлаку складу 3А у віці 28 діб
тверднення



○ - кварц; * - портландіт; + - солі натрію, Δ - кальцит, □ - афвіліт
Рисунок 22 – Рентгенограма шлаку складу 8А у віці 28 діб
тверднення

За результатами проведених рентгенівських досліджень встановлено, що у складі розроблених композицій, затворених різними лужними розчинами присутні майже однакові фази – кварц, кальцит та солі натрію. Однак композиція складу 8А має у своєму складі фази, характерні для затверділого портландцементу – портландіт, тоберморіт та авфіліт. Тому при зміні кількісного складу композиція повинна проявляти більшу міцність, ніж отримана у результаті досліджень. Присутність у складі обох розроблених композицій солей натрію вказує на присутність значних висолів.

Виключення із базового складу глини (склади 4А та 9А) призводить до збільшення міцності майже у два рази за рахунок додаткової активізації шлаку портландцементом. Значним недоліком у цьому випадку є чисельні висоли, які з'являються на зразках вже на першу добу тверднення.

Для зменшення висолів було проварійовано співвідношення шлак : глина : портландцемент (склади 5А, 6А та 7А). Встановлено, що збільшення у складі зразків глини призводить до значного зменшення міцності в усі строки тверднення.

Для збільшення міцності, зменшення кількості висолів та спрощення операцій підготовки сировинної суміші було запропоновано вводити соду при помелі вихідної сировинної суміші з наступним затворенням її водою (склад 11А). Для цього складу відзначається поступове збільшення міцності, яке перевищує обраний базовий склад майже у три рази та призводить до зменшення висолів.

Для їх видалення у сировинну суміш при помелі вводили відходи виробництва кремневих помельних тіл, які містять у своєму складі до 95 мас. % SiO_2 в аморфному стані та за величиною питомої поверхні близьким до тонкомеленого шлаку (склад 12А). Для таких зразків відмічено прискорення строків тужавіння, збільшення міцності у всі строки тужавлення та зменшення кількості висолів.

Порівняно міцності зразків, які були затворені активовані різними речовинами (рис. 23).

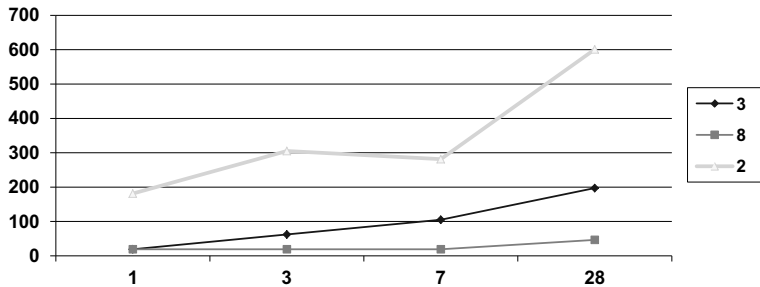


Рисунок 23 – Порівняння міцності зразків з використанням шлаку ПАТ «Запоріжсталь», активованого різними способами

Як вже було зазначено вище, найкращу міцність проявили зразки на розчині рідкого скла. Вже на першу добу їх міцність виявилася досить високою – 18 МПа. Зразки на розчині кальцинованої соди не мали ознак тужавіння на протязі значного проміжку часу. Міцність на рівні 2 МПа залишалась на протязі семи діб без її нарощування. На 28 добу міцність досягла 4,5 МПа. Деяко більшою вона виявилася у зразків затворених каустичною содою, на 28 добу – майже 20 МПа. У всіх трьох зразків у складі були присутні портландцемент та глина. Остання не допомогла у вирішенні питання з висолами у зразків затворених розчинами обох видів соди.

Отже, розглянувши вплив різних компонентів на якості зразків шлаколузнього в'язучого, можна відмітити стабільно високі показники міцності зразків, затворених розчином рідкого скла.

Для отримання шлаколузнього бетону відповідної міцності, щільності та однорідності, що забезпечує необхідну експлуатаційну надійність отриманих бетонів, було проведено

підбір оптимального гранулометричного складу заповнювача, що значно впливає на вищезазначені параметри.

При проведенні експерименту як в'язуче використовувався шлаколушний матеріал оптимального складу, отриманий у попередніх дослідженнях, з найвищими експлуатаційними показниками. Як заповнювач використовувався гранітний відсів наступних фракцій: 2–1,25 мм, 1,25–0,63 мм та менше 0,63 мм. Зразки бетонів у вигляді кубів розміром 50×50×50 мм виготовлялись методом віброуцільнення. Оптимізація кількісного співвідношення суміжних фракцій заповнювача проводилась за допомогою симплекс – ґратчастого методу планування експерименту. Для опису залежності міцності отриманих бетонів від кількісного співвідношення суміжних фракцій заповнювачів використовували поліном неповного третього порядку [143].

Матрицю планування експерименту наведено у табл. 8.

Таблиця 8 – Матриця планування експерименту

Матриця планування експерименту для оптимізації міцності при стиску				
Коефіцієнт полінома	Фракції наповнювача			Міцність при стиску, МПа
	x ₁ (2 – 1,25 мм)	x ₂ (1,26 – 0,63 мм)	x ₃ (< 0,63 мм)	
n ₁	1	0	0	39,3
n ₂	0	1	0	17,0
n ₃	0	0	1	14,0
n ₁₂	0,5	0,5	0	29,4
n ₂₃	0,5	0	0,5	14,9
n ₁₃	0	0,5	0,5	26,6
n ₁₂₃	0,33	0,33	0,33	30,8
Контрольна точка	0,5	0,2	0,3	33,2

Базуючись на основі проведених розрахунків було визначені коефіцієнти рівняння залежності міцності отриманих шлаколузних бетонів від кількісного та гранулометричного складу заповнювання, яке має вигляд:

$$Y_{\sigma} = 39,3 x_1 + 17,0 x_2 + 14,0 x_3 + 5,0 x_{12} - 0,2 x_{13} - 2,4 x_{23} + 191,7 x_{123}.$$

Адекватність рівняння перевірялась постановкою додаткових контрольних експериментів. Для розрахунку поверхні оптимізації використовувалась спеціально розроблена програма в оболонці Microsoft Office Excel. За результатами виконаних розрахунків та математичної обробки даних побудована симплекс-діаграма «склад – межа міцності при стиску» та проєкцій ліній однакового рівня для міцності при стиску зразків (рис. 24).

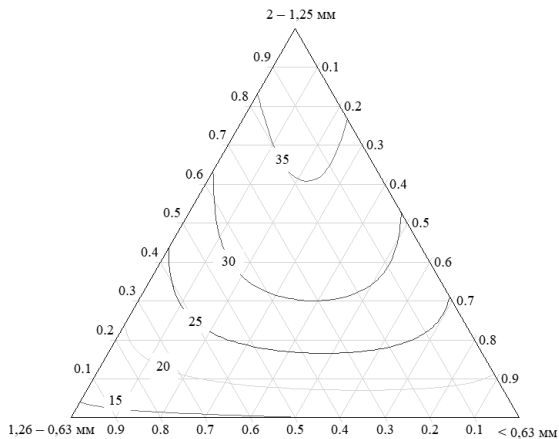


Рисунок 24 – Діаграма «склад – межа міцності при стиску» зразків шлаколузних бетонів, отриманих з використанням гранвідсіву

Із результатів розрахунку видно, що для отримання високоміцних шлаколузних бетонів необхідно обирати суміш,

яка складається з трьох фракцій з наступним кількісним співвідношенням розмірів зерен: фракція 2 – 1,25 мм – 60 – 95 мас. %; фракція 1,25 – 0,63 мм – 0 – 20 мас. %; фракція < 0,63 мм – 0 – 25 мас. %.

Наявність фракції середньої та дрібної фракції є обмеженою, оскільки її присутність значно знижує міцність отриманих виробів. Вміст тонкої фракції замінюється шлаколузним в'язучим, тому необхідну міцність отриманим зразкам шлаколузних бетонів (до 40 МПа) надає фактично двофракційна суміш заповнювача. Усі подальші дослідження фізико-технічних властивостей розроблених шлаколузних бетонів виконувалась з урахуванням оптимального гранулометричного складу заповнювача.

До основних фізико-механічних та технічних властивостей розроблених шлаколузних бетонів відноситься: міцність при стиску, морозостійкість, стійкість до стирання, водопоглинання. Для визначення цих показників були виготовлені наступні зразки: для визначення міцності при стиску, водопоглинання та морозостійкості – куби з розміром ребра 50 мм методом віброущільнення; для визначення стійкості до стирання – плитки розміром 160×0×40 мм методом віброущільнення з поступовим укладанням шарів матеріалу (шар товщиною 1 см з віброущільненням впродовж 30 секунд, потім шар товщиною 3 см з віброущільненням до загального часу 2 хвилини).

Співвідношення шлаколузного в'язучого матеріалу оптимального складу та гранвідсіву складало 1 : 3, затворення відбувалось розчином рідкого скла з модулем 2,45.

Усі зразки після формування витримували впродовж 24 годин у повітряно-вологих умовах, після чого зразки виймали з форм та зберігали упродовж 28 діб в аналогічних умовах. Після цього зразки піддавали випробуванням.

Встановлено, що міцність при стисканні зразків у віці 28 діб складає 336 – 42 МПа, водопоглинання 4,0–4,2 %, стійкість до стирання – 0,8–1,0 %, морозостійкість – 23 – 25 змін

заморожування – відтавання. Таким чином, фізико-механічні властивості отриманих бетонів зі шлаколуужних в'язучих матеріалів відповідають вимогам ДСТУ Б В.2.7-238:2010 «Плити бетонні тротуарні. Технічні умови».

Таким чином, у результаті проведених експериментальних досліджень отримано раціональні склади шлаколуужних в'язучих матеріалів з використанням доменного гранульованого шлаку ПАТ «Запоріжсталь», які за своїми фізико-механічними властивостями можуть бути запропоновані як основа та поверхневий шар для виготовлення високоміцної зносостійкої тротуарної плитки, яка буде відповідати вимогам ДСТУ. Залучення до виробництва тротуарної плитки різних груп промислових відходів дозволить розширити сировинну базу вітчизняних підприємств, в 2-4 рази знизити собівартість продукції без зниження її якості і зменшити до 80 % витрати первинних сировинних ресурсів. Завдяки даним розробкам підприємства-генератори відходів, а також утримувачі полігонів зможуть знизити об'єми накопичених відходів і витрати, пов'язані з природоохоронними заходами, що дозволить мінімізувати негативний вплив накопичених відходів на навколишнє середовище і здоров'я людей.

ВИСНОВКИ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ

Таким чином за результатами проведених досліджень та ґрунтуючись на наведених аналітичних даних залежно від складу та властивостей промислових відходів рекомендується після спеціальної обробки застосовувати шлаки у наступних матеріалах для дорожнього будівництва.

1. Доменні гранульовані шлаки застосовувати як сировину для отримання шлакових цементів, в'язучих для зміцнення ґрунтів, матеріалу для улаштування основ, нижчих типів покриттів, заповнювача для цементо- та асфальтобетонів, а при подрібненні в кульовому млині — для приготування тих же видів матеріалів для шлаколузних в'язучих та шлаколузних бетонів.

2. Доменні відвальні шлаки в подрібненому вигляді застосовувати як шлаковий щебінь для улаштування основ і нижчих типів покриттів, як заповнювач для цементо- і асфальтобетонів, в меленому вигляді - застосовувати як і гранульовані доменні шлаки.

3. Сталеплавильні та феросплавні шлаки застосовувати як шлаковий щебінь для влаштування основ і теплоізолюючих шарів, як заповнювач для цементо- та асфальтобетонів, тонких бетонів, а в меленому вигляді – для виготовлення в'язучих для зміцнення ґрунтів як мінеральний порошок для асфальтобетону.

4. Конверторний шлак застосовувати для виготовлення шлакового щебеню для влаштування основ і підстилкових шарів, для поліпшення ґрунтових покриттів, заповнювача для цементо- і асфальтобетонів, в меленому стані - для шлакових в'язучих, що використовуються для зміцнення ґрунтів та мінерального порошку для асфальту.

5. З розплавлених металургійних шлаків відливають каміння для мощення доріг та підлог промислових будівель, бордюрний камінь, протикорозійні плити, труби та інші вироби. По зносостійкості, жаростійкості та ряду інших властивостей шлакове лиття перевершує залізобетон та сталь. Металургійні

шлаки використовують для виробництва шлакоситалових виробів. Виробництво їх полягає у варінні шлакових стекел, формуванні та подальшій їх кристалізації. Шихта для отримання стекел складається з шлаку, піску, лужних та інших добавок.

Шлакосітали характеризуються високими фізико-механічними властивостями. Міцність їх близька до міцності чавуну та сталі, але шлакосітали втричі легші. Вони легко обробляються, шліфуються, ріжуться, свердяться. Шлакосітали широко застосовуються в будівництві. Плитами з листового шлакоситалу облицьовують цоколи і фасади будівель, обробляють внутрішні стіни, виконують ними огороження балконів і покрівлі, а також виготовляють з них сходові марші, підвіконня, підлоги промислових будівель, труби, високовольтні ізолятори та інші вироби.

6. Золошлакові суміші застосовувати як матеріал для влаштування дренажних шарів, для зміцнення узбіччя та скелетної добавки при влаштуванні земляного полотна, нижчих типів покриттів і як заповнювач для цементо- та асфальтобетонів, а в меленому вигляді — як в'язуче для зміцнення ґрунтів та мінерального порошку для асфальтобетонів. Особливо широке застосування знаходять золошлаки, укріплені цементом у співвідношенні від 4 до 10 %, які мають достатню міцність та морозостійкість, у будівництві основ та теплоізолюючих шарах дорожнього шару.

Промисловість будівельних матеріалів є унікальним утилізатором техногенних відходів. Більше 90% промислових відходів складають хвости видобутку та збагачення корисних копалин. З метою активнішого використання великотоннажних відходів у промисловості та комунальній сфері необхідна утилізація техногенних відходів, що дозволить створити ринок вторинних ресурсів. Перспективи розвитку ринку будівельних матеріалів безпосередньо залежить від темпів будівництва об'єктів промисловості та інфраструктури.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Про схвалення Національної стратегії управління відходами в Україні до 2030 року (Офіційний сайт Верховної Ради України). URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/820-2017-%D1%80#Text> (дата звернення: 18.06.2023).

2. Закон України «Про управління відходами» № 2320-IX (редакція від 31.03.2023 р.) (Офіційний сайт Верховної Ради України). URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2320-20#Text> (дата звернення: 18.06.2023).

3. Постанова Кабінету Міністрів України № 1073 від 27.09.2022 р «Про затвердження Порядку поводження з відходами, що утворились у зв'язку з пошкодженням (руйнуванням) будівель та споруд внаслідок бойових дій, терористичних актів, диверсій або проведенням робіт з ліквідації їх наслідків та внесення змін до деяких постанов Кабінету Міністрів України (Офіційний сайт Верховної Ради України). URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1073-2022-%D0%BF#Text> (дата звернення: 20.06.2023).

4. Shchukina L., Fedorenko E., Galushka Ya., Lihezin S. Technology of obtaining building ceramics with the use of large-tonnage waste of fuel and energy industry: monograf. Riga, Latvia: “Baltija Publishing”, 2021. 107 p.

5. Радовенчик В. М., Гомеля М. Д., Радовенчик Я. В. Утилізація та рекуперація відходів / Підручник. — Київ: Видавничий дім «Кондор», 2021. — 248 с.

6. Аналітичний портал «Слово і діло». Управління відходами: скільки в Україні утворюється і накопичується сміття? URL: <https://www.slovoidilo.ua/2021/08/28/infografika/suspilstvo/upravlinnya-vidxodamy-skilky-ukrayini-utvoryuyetsya-nakopychuyetsya-smittya> (дата звернення: 17.08.2023).

7. Касимов А.М., Гуренко И.В., Мацевитая В.И. Влияние отвалов твердотопливных ТЭС и угледобывающих предприятий

Восточной Украины на состояние окружающей природной среды. Экология и промышленность. 2013. № 4. С. 69–74.

8. Управління та поводження з відходами: підруч. / Шанина Т.П., Губанова О.Р., Клименко М.О., Сафранов Т.А. та ін. Одеса: Одеський державний екологічний університет. 270 с. URL: http://www.osenu.org.ua/files/files/00000245/cf_files/Waste_Management.pdf (дата звернення: 20.06.2023).

9. Касимов А.М., Семенов В.Т., Щербань Н.Г., Мясоедов В.В. Современные проблемы и решения в системе управления: учеб. пособие. Харьков: ХНАГХ, 2008. 510 с

10. Рыщенко М.И., Федоренко Е.Ю., Лисачук Г.В., Шабанова Г.Н. Техногенные материалы и промышленные отходы как источник сырья для производства строительных материалов. Экология и промышленность. 2013. № 4. С. 10–16.

11. Абашина К.О. Конспект лекцій з навчальної дисципліни «Утилізація промислових відходів» (для студентів 6 курсу денної форми навчання спеціальності 8.17020201 – Охорона праці (за галузями)) / К.О. Абашина, О.В. Хандогіна; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О.М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О.М. Бекетова, 2016. – 58с.

12. Використання техногенних продуктів у будівництві : навч. посіб. / Л. Й. Дворкін, К. К. Пушкарьова, О. Л. Дворкін [та ін.]. – Рівне : НУВГП, 2009. – 339 с.

13. Гончарук О.В., Рябко О.І., Оверковський Б.М. Гірничо-металургійний комплекс України: сучасні тенденції та результати. Інфраструктура ринку. 2021. Вип. 55. С. 86–97.

14. Основи металургійного виробництва металів і сплавів: підручник / Чернега Д.Ф., Богушевський В.С., Готвянський Ю.Я. та ін. Київ: Вища школа, 2006. 503 с.

15. Даценко В.В. Шуліченко О.М., Хоботова Е.Б. Токсичні властивості металургійних шлаків. Міжнародний науково-практичний семінар по декарбонізації та екомодернізації промисловості України: УІІ Міжнародний з'їзд екологів «Екологія/ Ecology-2021» (Вінниця, 22–24 вересня 2021 р.).

Вінниця: ВНТУ, 2021. – С. 95–99. URL: <https://conferences.vntu.edu.ua/index.php/ecology/ecology2021/paper/viewFile/13698/1156> (дата звернення: 20.07.2023).

16. Lucas Henrique Pereira Silva , Victor Nehring, Fabio Friol Guedes de Paiva, Jacqueline Roberta Tamashiro, Adela P. Galvín, Antonio López-Uceda, Angela Kinoshita. Use of blast furnace slag in cementitious materials for pavements. Systematic literature review and eco-efficiency. Sustainable Chemistry and Pharmacy. 2023. Vol. 33. P. 101030

17. Bayraktar Oguzhan Yavuz, Fello Fadel Mohamed Ali. The Effect of RHA and GBFS on the Mechanical and Physical Properties of Cementitious Composites with High Early Age Compressive and Flexural Strength: Bayesian Algorithm for the Design. Iranian Journal of science and technology-transactions of civil engineering. 2023. URL: DOI 10.1007/s40996-023-01168-w (дата звернення: 20.07.2023).

18. Mecit Oge, Dervis Ozkan, M. Bahattin Celik, Mustafa Sabri Gok, Abdullah Cahit Karaoglanli. An Overview of Utilization of Blast Furnace and Steelmaking Slag in Various Applications. Materialstoday: proceedings. 2019. Vol.11, part 1. PP.516–525.

19. Bhavin G. Buddhdev & Ketan L. Timani. Critical Review for Utilization of Blast Furnace Slag in Geotechnical Application. Problematic Soils and Geoenvironmental Concerns: Conference Online (12 September 2020). PP. 87–98. URL: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-981-15-6237-2_9#chapter-info (дата звернення: 20.07.2023).

20. Syafiadi Rizki Abdila, Mohd Mustafa Al Bakri Abdullah, Romisuhani Ahmad, Dumitru Doru Burduhos Nergis, Shayfull Zamree Abd Rahim, Mohd Firdaus Omar, Andrei Victor Sandu, Petrica Vizureanu and Syafwandi. Potential of Soil Stabilization Using Ground Granulated Blast Furnace Slag (GGBFS) and Fly Ash via Geopolymerization Method: A Review. Materials. 2022. № 15(1). P. 375. URL: https://www.researchgate.net/publication/357652863_Potential_of_Soil_Stabilization_Using_Grou

nd_Granulated_Blast_Furnace_Slag_GGBFS_and_Fly_Ash_via_Geopolymerization_Method_A_Review (дата звернення: 20.07.2023).

21. Jawad Ahmad, Karolos J. Kontoleon, Ali Majdi, Muhammad Tayyab Naqash Ahmed Farouk Deifalla, Nabil Ben Kahla, Haytham F. Isleem, Shaker M. A. Qaidi. A Comprehensive Review on the Ground Granulated Blast Furnace Slag (GGBS) in Concrete Production. *Sustainability*. 2022. № 14(14). P. 8783.

22. Jinyu Zou, Zihan Liu, Qiang Guo. Comprehensive utilisation of blast furnace slag. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 2023. URL: <https://www.tandfonline.com/doi/epdf/10.1080/00084433.2023.2235147?needAccess=true&role=button> (дата звернення: 19.06.2023).

23. Спосіб виготовлення радіаційно безпечного шлакопортландцементу з використанням відвального доменного шлаку: пат. 41223 Україна: МПК С04В 7/14. № u200814552 ; заявл. 17.12.08; опубл. 12.05.09, Бюл. 9. 10 с.

24. Кравченко В.П., Таранина Е.В., Лазаревская Ю.А. Переработка отвальных металлургических шлаков. *Вісник Приазовського державного технічного університету*. 2018. Вип. 37. С.15–20.

25. Chee Ban Cheah, Leng Ee Tan, Mahyuddin Ramli. Recent advances in slag-based binder and chemical activators derived from industrial by-products – A review. *Construction and Building Materials*. 2021. Vol. 272. P. 121657. URL:<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061820336618> (дата звернення: 11.07.2023).

26. Andres Salas Montoya, Loth I. Rodriguez-Barboza, Fabiola Colmenero Fonseca, Javier Cárcel-Carrasco, Lauren Y. Gómez-Zamorano. Composite Cements Using Ground Granulated Blast Furnace Slag, Fly Ash, and Geothermal Silica with Alkali Activation. *Buildings*. 2023. Vol. 13. Iss. 7. P. 1854. URL: <https://doi.org/10.3390/buildings13071854> (дата звернення: 19.07.2023).

27. A.L.A. Fraay, J.M. Bijen, Y.M. de Haan. The reaction of fly ash in concrete: a critical examination. *Cement and Concrete Research*. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0008884689900884> (дата звернення: 12.08.2023).

28. Liming Li, Jianhe Xie, Baifa Zhang, Yuan Feng, Jian Yang. A state-of-the-art review on the setting behaviours of ground granulated blast furnace slag- and metakaolin-based alkali-activated materials. *Construction and Building Materials*. 2023. Vol. 368, Iss. 3. P. 130389. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061823001009> (дата звернення: 11.08.2023).

29. Giergiczny Z. Fly ash and slag. *Cement and Concrete Research*. 2019. Vol. 124. P. 105826.

30. Qingsen Zeng, Xiaoming Liu, Zengqi Zhang, Chao Wei, Chunbao(Charles) Xu. Synergistic utilization of blast furnace slag with other industrial solid wastes in cement and concrete industry: Synergistic mechanisms, applications, and challenges. *Green Energy and Resources*. 2023. Vol. 1, Iss. 2. P. 100012. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2949720523000097> (дата звернення: 20.07.2023).

31. Cheah Chee Ban, Liew JiaJia, Kevin KhawLe Ping, Rafat Siddique, Weerachart Tangchirapat. Properties of ternary blended cement containing ground granulated blast furnace slag and ground coal bottom ash. *Construction and Building Materials*. 2022. Vol. 315, Iss. 10. P. 125249. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061821029913?via%3Dihub> (дата звернення: 31.07.2023).

32. Офіційний сайт Великої української енциклопедії. URL: https://vue.gov.ua/%D0%93%D0%BE%D0%BB%D0%BE%D0%B2%D0%BD%D0%B0_%D1%81%D1%82%D0%BE%D1%80%D1%96%D0%BD%D0%BA%D0%B0 (дата звернення: 18.07.2023).

33. Офіційний сайт «Економічна правда». URL: <https://www.epravda.com.ua/publications/2023/03/29/698540/>

(дата звернення: 29.08.2023).

34. Офіційний сайт Державної служби статистики України. URL: <http://www.ukrstat.gov.ua/> (дата звернення: 19.07.2023).

35. Підлісна О.А., Філозоф В.М. Економічна ефективність використання вторинних відходів промисловості. URL: <https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/4697/1/30.pdf> (дата звернення: 15.07.2023).

36. Бондар О.І., Риженко Н.О., Салій І.В. Накопичення шлаків металургійних підприємств: оцінка впливу на довкілля та екологічно обґрунтоване поводження. Екологічні науки. 2020. № 3(30). С.83–91.

37. Офіційний сайт компанії «Recycling Solutions». URL: <https://resolutions.com.ua/our-direction/metalurgicheskie-shlaki/> (дата звернення: 29.08.2023).

38. Миронюк І.Ф., Татарчук Т.Р., Васильєва Г.В., Яремій І.П., Микитин І.М. Морфологія, фазовий склад та радіологічні властивості золи виносу Бурштинської теплової електростанції. Фізика і хімія твердого тіла. 2018. Т. 19. № 2. С.171–178.

39. Демченко В.О. Сім'ячко О.І., Свідерський В.А. Дослідження мінералогічного складу, структури і властивості поверхні мікросфер України. Технологический аудит и резервы производства. 2017. Вип. 6. № 1(38). С. 28–34.

40. Сім'ячко О. Алюмосилікатні зольні мікросфери як перспективний наповнювач будівельних матеріалів і виробів. Сталий розвиток – стан та перспективи: Міжнародний науковий симпозиум SDEV'2018 (Львів–Славське, 2018). Львів : Національний університет «Львівська політехніка», 2018. С. 203–204. URI: http://iept.lpnu.ua/images/news/sdev2018/ZM_SDEV2018.pdf (дата звернення: 19.07.2023).

41. Belaïd F. How does concrete and cement industry transformation contribute to mitigating climate change challenges? Resources, Conservation & Recycling Advances. 2022. Vol. 15. 200084. <https://doi.org/10.1016/j.rcradv.2022.200084>.

42. Bandera G. Why is concrete so damaging to the environment? READ, DEBATE: ENGAGE. 2022. URL:<https://www.fairplanet.org/story/concrete-climate-change-environmental-injustice/>. (дата звернення 14.07.2023).

43. Pradhan V. The future of the cement industry is likely to be shaped by several key trends and factors. 2023. URL: <https://www.linkedin.com/pulse/future-cement-industry-likely-shaped-several-key-trends-pradhan->. (дата звернення 14.07.2023).

44. Bizley D. Winter has come. World Cement. 2023. URL:<https://www.worldcement.com/africa-middle-east/13012023/winter-has-come/>. (дата звернення 14.07.2023).

45. Про Основні засади (стратегію) державної екологічної політики України на період до 2030 року: Закон України від 28.02.2019 р. № 2697-VIII. URL:<https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2697-19#Text>. (дата звернення 15.07.2023).

46. Andrew R. M. Global CO₂ emissions from cement production. Earth System Science Data. 2018. Vol. 10. P. 195–217. DOI:<https://doi.org/10.5194/essd-10-195-2018>.

47. Atmaca A., Yumrutas R. Analysis of the parameters affecting energy consumption of a rotary kiln in cement industry. Applied Thermal Engineering. 2014. Vol. 66, No 1–2. P. 435–444. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2014>.

48. Mujumdar K. S., Ganesh K. V., Kulkarni S. B., Ranade V. V. Rotary Cement Kiln Simulator (RoCKS): Integrated modeling of pre-heater, calciner, kiln and clinker cooler. Chemical Engineering Science. 2007. Vol. 62, No 9. P. 2590–2607. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.01.063>.

49. Şerbănoiu A. A., Grădinaru C. M., Cimpoeşu N., Filipeanu D., Şerbănoiu B. V., Cherecheş N. C. Study of an Ecological Cement-Based Composite with a Sustainable Raw Material, Sunflower Stalk Ash. Materials. 2021. Vol. 14 (23). 7177. DOI:<https://doi.org/10.3390/ma14237177>.

50. Fayomi G. U., Mini S. E., Fayomi O. S. I., Ayoola A. A. Perspectives on environmental CO₂ emission and energy factor in Cement Industry. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2019. Vol. 331. 012035. DOI:<https://doi.org/10.1088/1755-1315/331/1/012035>.

51. Zieri W., Ismail I. Alternative Fuels from Waste Products in Cement Industry. In Handbook of Ecomaterials. 2019. P. 1183–1206. DOI:https://doi.org/10.1007/978-3-319-68255-6_142.

52. Siddique R., Cachim P. Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete: Characterisation, Properties and Applications. Woodhead Publishing: Sawston, UK, 2018. 640 p.

53. Chandra Paul S., Mbewe P. B., Kong S. Y., Šavija B. Agricultural solid waste as source of supplementary cementitious materials in developing countries. Materials. 2019. Vol. 12 (7). 1112. DOI:<https://doi.org/10.3390/ma12071112>.

54. World Business Council for Sustainable Development. URL:<https://www.wbcsd.org/>. (дата звернення 19.07.2023).

55. Sobolev K., Lin Z., Cao Y., Sun H., Flores-Vivian I., Rushing T., Cummins T., Weiss W. J. The influence of mechanical activation by vibro-milling on the early-age hydration and strength development of cement. Cement and Concrete Composites. 2016. Vol. 71. P. 53–62. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.04.010>.

56. Vipin Kant Singh. The Science and Technology of Cement and Other Hydraulic Binders. 2023. 920 p.

57. Carvalho S. Z., Vernilli F., Almeida B., Demarco M., Silva S. N. The recycling effect of BOF slag in the portland cement properties. Resources, Conservation and Recycling. 2017. Vol. 127. P. 216–220. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.08.021>.

58. Skaf M., Manso J. M., Aragón Á., Fuente-Alonso J. A., Ortega-López V. EAF slag in asphalt mixes: A brief review of its possible re-use. Resources. Conservation and Recycling. 2017. Vol. 120. P. 176–185. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.12.009>

59. Van Ruijven B. J., van Vuuren D. P., Boskaljon W., Neelis M. L., Saygin D., Patel M. K. Long-term model-based projections of energy use and CO₂ emissions from the global steel and cement industries. *Resources, Conservation and Recycling*. 2016. Vol. 112. P. 15–36. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.04.016>.

60. Wang Q., Yan P., Mi G. Effect of blended steel slag – GBFS mineral admixture on hydration and strength of cement. *Construction and Building Materials*. 2012. Vol. 35. P. 8–14. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.02.085>.

61. Shi C. J. Steel slag – its production, processing, characteristics, and cementitious properties. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2004. Vol. 16(3). P. 230–236. DOI:[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2004\)16:3\(230\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2004)16:3(230)).

62. Kourounis S., Tsivilis S., Tsakiridis P. E., Papadimitriou G. D., Tsibouki Z. Properties and hydration of blended cements with steelmaking slag. *Cement and Concrete Research*. 2007. Vol. 37 (6). P. 815–822. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.03.008>.

63. Hu S., Wang H., Zhang G., Ding Q. Bonding and abrasion resistance of geopolymeric repair material made with steel slag. *Cement and Concrete Composites*. 2008. Vol. 30 (3). P. 239–244. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2007.04.004>.

64. Wang Q., Yan P., Feng J. A discussion on improving hydration activity of steel slag by altering its mineral compositions. *Journal of Hazardous Materials*. 2011. Vol. 186 (2-3). P. 1070–1075. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.109>.

65. Pan S.-Y., Adhikari R., Chen Y.-H., Li P., Chiang P.-C. Integrated and innovative steel slag utilization for iron reclamation, green material production and CO₂ fixation via accelerated carbonation. *Journal of Cleaner Production*. 2016. Vol. 137. P. 617–631. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.112>.

66. Zhang T., Yu Q., Wei J., Li J., Zhang P. Preparation of high performance blended cements and reclamation of iron concentrate from basic oxygen furnace steel slag. *Resources, Conservation and*

Recycling. 2011. Vol. 56 (1). P. 48–55.
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.09.003>.

67. Zhang T., Yu Q., Wei J., Zhang P. Effects of size fraction on composition and fundamental properties of Portland cement. *Construction and Building Materials*. 2011. Vol. 25 (7). P. 3038–3043. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.01.005>.

68. Belhadj E., Diliberto C., Lecomte A. Properties of hydraulic paste of basic oxygen furnace slag. *Cement and Concrete Composites*. 2014. Vol. 45. P. 15–21. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.016>.

69. Brand A. S., Roesler J. R. Steel furnace slag aggregate expansion and hardened concrete properties. *Cement and Concrete Composites*. 2015. Vol. 60. P. 1–9. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.04.006>.

70. Yang W., Xue Y., Wu S., Xiao Y., Zhou M. Performance investigation and environmental application of basic oxygen furnace slag – Rice husk ash based composite cementitious materials. *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 123. P. 493–500. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.051>.

71. Li Q., Ding H., Rahman A., He D. Evaluation of Basic Oxygen Furnace (BOF) material into slag-based asphalt concrete to be used in railway substructure. *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 115. P. 593–601. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.085>.

72. Як збільшити використання шлаків в Україні: три поради. 2019. URL: <https://re-solutions.com.ua/yak-zbilshyty-vykorystannya-shlakiv-v-ukrayini-try-porady/> (дата звернення 27.07.2023).

73. Держава неефективно використовує свої промислові відходи. 2019. URL: <https://re-solutions.com.ua/derzhava-neefektyvno-vykorystovuye-svoyi-promyslovi-vidhody/> (дата звернення 27.07.2023).

74. Не відходи, а ресурси: що робити з мільярдами тонн металургійних шлаків України. 2022. URL:

<https://ecopolitic.com.ua/ua/news/ne-vidhodi-a-resursi-shhobrobiti-z-milyardami-tonn-metallurgijnih-shlakiv-ukraini/> (дата звернення 27.07.2023).

75. Recycling Solutions за 7 років інвестувала \$16 млн у «зелені» проекти. 2019. URL: <https://re-solutions.com.ua/recycling-solutions-za-7-rokiv-investovala-16-mln-u-zeleni-proekty/> (дата звернення 27.07.2023).

76. Кочешкова І. М. Зарубіжний досвід утворення та використання доменних шлаків. Економічний вісник Донбасу. 2020. № 2 (60). С. 181–186. [https://doi.org/10.12958/1817-3772-2020-2\(60\)-181-186](https://doi.org/10.12958/1817-3772-2020-2(60)-181-186).

77. Гевьюк І., Кропивницькая Т. Швидкотверднучий шлакопортландцемент виробництва ПрАТ «Івано-Франківськцемент» – нова якість. Будівельні матеріали та вироб. 2019. № 1–2 (102). С. 20–23. <https://doi.org/10.48076/2413-9890.2021-102-03>.

78. Лепа В. В., Прогнімак О. Д. Проблеми утилізації доменних шлаків у контексті переходу до циркулярної економіки. Економічний вісник Донбасу. — 2021. № 1 (63). С. 129–145. DOI:[https://doi.org/10.12958/1817-3772-2021-1\(63\)-129-145](https://doi.org/10.12958/1817-3772-2021-1(63)-129-145).

79. How to Make Cement From Blast-Furnace Slag. URL: <https://www.911metallurgist.com/cement-blast-furnace-slag-manufacturing/> (дата звернення 28.07.2023).

80. Tripathy S. K., Dasu J., Murthy Y. R., Kapure G., Pal A. R. Utilisation perspective on water quenched and air-cooled blast furnace slags. Journal of Cleaner Production. 2020. Vol. 262. 121354. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121354>.

81. Naresh B., Saravanan M. Experimental study of replacement of cement with ground granulated blast furnace slag. Materials today: Proceedings. 2022. Vol. 62 (6). P. 3493–3496. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.302>.

82. Wang J., Tan H., He X., Zhang J., Jian S., Du C., Deng X. Influence of wet grinded slag on the hydration of phosphogypsum-

slag based cement and its application in backfill tailings. Construction and Building Materials. 2022. Vol. 360. 129509. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129509>.

83. Miyamoto T., Torii K., Akahane K., Hayashiguchi S. Production and Use of Blast Furnace Slag Aggregate for Concrete. Nippon steel & sumitomo metal technical report. 2015. No. 109. P. 102–108.

84. Fleischanderl A., Fenzl T., Neuhold R. Dry Slag Granulation – The Future Way to Granulate Blast Furnace Slag. 2018. URL: https://www.primetals.com/fileadmin/user_upload/metals_magazine_uploads/AISTech2018_Dry_Slag_Granulation_-_The_Future_Way_to_Granulate_Blast_Furnace_Slag_clean_Final.pdf (дата звернення 28.07.2023).

85. Dry slag granulation: producing valuable by-products from waste. URL: <https://www.csiro.au/en/work-with-us/industries/mining-resources/processing/dry-slag-granulation> (дата звернення 28.07.2023).

86. Production of granulated slag suitable for cement manufacture by the dry granulation process. 2022. URL: <https://cordis.europa.eu/project/id/EE.-00432-87> (дата звернення 28.07.2023).

87. Geerdes M., Chaigneau R., Lingardi O. Modern Blast Furnace Ironmaking: An Introduction. Amsterdam: IOS Press, 2020. 274 p.

88. Sunahara K., Nakano K., Hoshi M., Inada T., Komatsu S., Yamamoto T. Effect of High Al₂O₃ Slag on the Blast Furnace Operations. ISIJ International. 2008. Vol. 48 (4). P. 420–429. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.48.420>.

89. Ballal N. B. Some Challenges and Opportunities in Blast Furnace Operations. Transactions of the Indian Institute of Metals. 2013. Vol. 66 (5–6). P. 483–489. <https://doi.org/10.1007/s12666-013-0308-0>.

90. Liao J., Qing G., Zhao B. Phase Equilibrium Studies of the CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ System for Iron Blast Furnace Slag: A Review. *Metals*. 2023. Vol. 13. 801. <https://doi.org/10.3390/met13040801>.

91. Mao H., Hillert M., Selleby M., Sundman B. Thermodynamic Assessment of the CaO-Al₂O₃-SiO₂ System. *Journal of the American Ceramic Society*. 2006. Vol. 89 (1). P. 298-308. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00698.x>.

92. Han C., Chen M., Zhang W., Zhao Z., Evans T., Zhao B. Evaluation of Existing Viscosity Data and Models and Developments of New Viscosity Model for Fully Liquid Slag in the SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO System. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2016. Vol. 47 (5). P. 2861-2874. <https://doi.org/10.1007/s11663-016-0744-4>.

93. Liao J., Qing G., Zhao B. Phase Equilibrium Studies in the CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO System with MgO/CaO Ratio of 0.2. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2023. Vol. 54. P. 793-806. <https://doi.org/10.1007/s11663-023-02726-3>.

94. Wang D., Chen M., Jiang Y., Wang S., Zhao Z., Evans T., Zhao B. Phase Equilibria Studies in the CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO System with CaO/SiO₂ Ratio of 0.9. *Journal of the American Ceramic Society*. 2020. Vol. 103, No 12. P. 7299-7309. <https://doi.org/10.1111/jace.17421>.

95. Lyu S., Ma X., Chen M., Huang Z., Yao Z., Wang G., Zhao B. Application of phase equilibrium studies of CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO system for oxide inclusions in Si-deoxidized steels. *Calphad*. 2020. Vol. 68. 101721. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.101721>.

96. Lyu S., Ma X., Huang Z., Yao Z., Lee H.-G., Jiang Z., Zhao B. Inclusion Characterization and Formation Mechanisms in Spring Steel Deoxidized by Silicon. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2019. Vol. 50. P. 732-747. <https://doi.org/10.1007/s11663-019-01505-3>.

97. Yao Z., Ma X., Lyu S. Phase equilibria of the Al₂O₃-CaO-SiO₂-(0 %, 5 %, 10 %) MgO slag system for non-metallic inclusions

control. *Calphad.* (2021). Vol. 72. 102227. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.102227>.

98. Ma X., Wang G., Wu S., Zhu J., Zhao B. Phase Equilibria in the CaO–SiO₂–Al₂O₃–MgO System with CaO/SiO₂ Ratio of 1.3 Relevant to Iron Blast Furnace Slags. *ISIJ International.* 2015. Vol. 55 (11). P. 2310–2317. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.isijint-2015-263>.

99. Ma X., Zhang D., Zhao Z., Evans T., Zhao B. Phase Equilibria Studies in the CaO–SiO₂–Al₂O₃–MgO System with CaO/SiO₂ Ratio of 1.10. *ISIJ International.* (2016). Vol. 56 (4). P. 513–519. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.isijint-2015-486>.

100. Kou M., Wu S., Ma X., Wang L., Chen M., Cai Q., Zhao B. Phase Equilibrium Studies of CaO–SiO₂–MgO–Al₂O₃ System with Binary Basicity of 1.5 Related to Blast Furnace Slag. *Metallurgical and Materials Transactions B.* 2016. Vol. 47 (2). P. 1093–1102. <https://doi.org/10.1007/s11663-016-0584-2>.

101. Liao J., Qing G., Zhao B. Phase equilibria studies in the CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ system with Al₂O₃/SiO₂ weight ratio of 0.4. *Metals.* 2023. Vol. 13. 224. <https://doi.org/10.3390/met13020224>.

102. Marvila M. T., Garcez de Azevedo A. R., Tostes Linhares Júnior J. A., Vieira C. M. F. Activated alkali cement based on blast furnace slag: effect of curing type and concentration of Na₂O. *Technology.* 2023. Vol. 23. P. 4551–4565. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.02.088>.

103. He J., Yu S., Sang G., He J., Wang J., Chen Z. Properties of Alkali-Activated Slag Cement Activated by Weakly Alkaline Activator. *Materials.* 2023. Vol. 16 (10). 3871. <https://doi.org/10.3390/ma16103871>.

104. Li C., Sun H., Li L. A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements. *Cement and Concrete Research.* 2010. Vol. 40 (9). P. 1341–1349. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.03.020>.

105. Krivenko P. V., Gelevera A. G., Kovalchuk A. Yu., Rogozina N. V. Dependence of whiteness of decorative slag-alkaline cement from the chemical composition of blast-furnace slags. *Bulletin of Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture*. 2021. No 83. P. 58–66. <https://doi.org/10.31650/2415-377X-2021-83-58-66>.

106. Usherov-Marshak A., Vaičiukynienė D., Krivenko P., Bumanis G. Calorimetric Studies of Alkali-Activated Blast-Furnace Slag Cements at Early Hydration Processes in the Temperature Range of 20–80 °C. *Materials*. 2021. Vol. 14 (19). 5872. <https://doi.org/10.3390/ma14195872>.

107. Mohamed O.A., Mustafa M.M. A Review of Alkali-Activated Slag as Cement Replacement. *Key Engineering Materials*. 2019. Vol. 803. P. 262–266. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.803.262>.

108. Marvila M. T., Azevedo A. R. G., Zanelato E. B., Monteiro S. N., Vieira C. M. F. Characterization of Blast Furnace Slag for Preparing Activated Alkali Cements. *Characterization of Minerals, Metals, and Materials*. 2022. P. 239–246. https://doi.org/10.1007/978-3-030-92373-0_22.

109. Bernal S. A., Nicolas, R. S., van Deventer J. S. J., Provis J. L. Alkali-activated slag cements produced with a blended sodium carbonate/sodium silicate activator. *Advances in Cement Research*. 2016. Vol. 28 (4). P. 262–273. <https://doi.org/10.1680/jadcr.15.00013>.

110. Kovtun M., Kearsley E. P., Shekhovtsova J. Dry powder alkali-activated slag cements. *Advances in Cement Research*. 2015. Vol. 27 (8). P. 447–456. <https://doi.org/10.1680/jadcr.14.00078>.

111. Fu Q., Bu M., Zhang Z., Xu W., Yuan Q., Niu D. Hydration Characteristics and Microstructure of Alkali-Activated Slag Concrete: A Review. *Engineering*. 2023. Vol. 20. P. 162–179. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.07.026>.

112. Chithiraputhiran S., Neithalath N. Isothermal reaction kinetics and temperature dependence of alkali activation of slag, fly

ash and their blends. *Construction and Building Materials*. 2013. Vol. 45 (7). P. 233–242. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.03.061>.

113. Chang J. A study on the setting characteristics of sodium silicate-activated slag pastes. *Cement and Concrete Research*. 2003. Vol. 33 (7). P. 1005–1011. [https://doi.org/10.1016/s0008-8846\(02\)01096-7](https://doi.org/10.1016/s0008-8846(02)01096-7).

114. Zhang Y. J., Yang M. Y., Kang L., Zhang L., Zhang K. Research progresses of new type alkali-activated cementitious material catalyst. *Journal of Inorganic Materials*. 2016. Vol. 31 (3). P. 225–233.

115. Miller S. A., John V. M., Pacca S. A., Horvath A. Carbon dioxide reduction potential in the global cement industry by 2050. *Cement and Concrete Research*. 2018. Vol. 114. P. 115–124. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.026>

116. Shi Z., Shi C., Wan S., Ou Z. Effect of alkali dosage on alkali-silica reaction in sodium hydroxide activated slag mortars. *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 143. P. 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.125>.

117. Fang S., Lam E. S. S., Li B., Wu B. Effect of alkali contents, moduli and curing time on engineering properties of alkali activated slag. *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 249. 118799. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118799>.

118. Aydin S., Baradan B. Effect of activator type and content on properties of alkali-activated slag mortars. *Composites Part B: Engineering*. 2014. Vol. 57. P. 166–172. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.10.001>.

119. Rajabipour F., Giannini E., Dunant C., Ideker J.H., Thomas M.D.A. Alkali-silica reaction: Current understanding of the reaction mechanisms and the knowledge gaps. *Cement and Concrete Research*. 2015. Vol. 76. P. 130–146. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.024>.

120. Rashad A. M., Bai Y., Basheer P. A. M., Milestone N. B., Collier N. C. Hydration and properties of sodium sulfate activated

slag. *Cement and Concrete Composites*. 2013. Vol. 37. P. 20–29. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.12.010>.

121. Rashad A. M., Bai Y., Basheer P. A. M., Collier N. C., Milestone N. B. Chemical and mechanical stability of sodium sulfate activated slag after exposure to elevated temperature. *Cement and Concrete Research*. 2012. Vol. 42 (2). P. 333–343. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.10.007>.

122. Chen W., Brouwers H. J. H. The hydration of slag, part 1: reaction models for alkali-activated slag. *Journal of Materials Science*. 2006. Vol. 42 (2). P. 428–443. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0873-2>.

123. Li Y., Sun Y. Preliminary study on combined-alkali-slag paste materials. *Cement and Concrete Research*. 2000. Vol. 30 (6). P. 963–966. [https://doi.org/10.1016/s0008-8846\(00\)00269-6](https://doi.org/10.1016/s0008-8846(00)00269-6).

124. Yang T., Zhang Z., Zhu H., Zhang W., Gao Y., Zhang X., Wu Q. Effects of calcined dolomite addition on reaction kinetics of one-part sodium carbonate-activated slag cements. *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 211. P. 329–336. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.245>.

125. Abdalqader A.F., Jin F., Al-Tabbaa A. Development of greener alkali-activated cement: utilisation of sodium carbonate for activating slag and fly ash mixtures. *Journal of Cleaner Production*. 2016. Vol. 113. P. 66–75. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.010>.

126. Ke X., Bernal S.A., Provis J.L. Controlling the reaction kinetics of sodium carbonate-activated slag cements using calcined layered double hydroxides. *Cement and Concrete Research*. 2016. Vol. 81. P. 24–37. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.11.012>.

127. Xu H., Provis J.L., van Deventer J.S.J., Krivenko P.V. Characterization of aged slag concretes. *ACI Materials Journal*. 2008. Vol. 105. P. 131–139. <https://doi.org/10.14359/19753>.

128. Ravikumar D., Peethamparan S., Neithalath N. Structure and strength of NaOH activated concretes containing fly ash or

GGBFS as the sole binder. *Cement and Concrete Composites*. 2010. Vol. 32 (6). P. 399–410. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.03.007>.

129. Sun Z., Vollpracht A. Isothermal calorimetry and in-situ XRD study of the NaOH activated fly ash, metakaolin and slag. *Cement and Concrete Research*. 2018. Vol. 103. P. 110–122. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.10.004>.

130. Huo J., Yu B., Peng Z., Wu Z., Zhang L. Thermal control effects and mechanism of slag and fly ash on heat development of cement slurry used in hydrate formation. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2021. Vol. 91. 103967. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2021.103967>.

131. Abdalqader A. F., Jin F., Al-Tabbaa A. Characterisation of reactive magnesia and sodium carbonate-activated fly ash/slag paste blends. *Construction and Building Materials*. 2015. Vol. 93. P. 506–513. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.06>.

132. Djayaprabha H. S., Chang T.-P., Shih J.-Y., Chen C.-T. Mechanical properties and microstructural analysis of slag based cementitious binder with calcined dolomite as an activator. *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 150. P. 345–354. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.221>.

133. Gu K., Jin F., Al-Tabbaa A., Shi B. Activation of ground granulated blast furnace slag by using calcined dolomite. *Construction and Building Materials*. 2014. Vol. 68. P. 252–258. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.06.044>.

134. Choo H., Lim S., Lee W., Lee C. Compressive strength of one-part alkali activated fly ash using red mud as alkali supplier. *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 125. P. 21–28. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.015>.

135. He J., Bai W., Zheng W., He J., Sang G. Influence of hydrated lime on mechanical and shrinkage properties of alkali-activated slag cement. *Construction and Building Materials*. 2021. Vol. 289. 123201. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123201>.

136. Глуховский В.Д. Шлакощелочные цементы и бетоны / В.Д. Глуховский, В.А. Пахомов. – К.: Будівельник, 1978. – 184 с.

137. Пащенко О.О. В'яжучі матеріали / О.О. Пащенко, В.П. Сербін, О.О. Старчевська. – К.: Вища школа, 1995. – 416 с.

138. Palomo A. Alkali-activated Fly Ashes: A Cement for the Future / A. Palomo, M.W. Grutzeck, M.T. Blanco // Cement and Concrete Research. – 1999. – Vol. 29. – P. 1323 – 1329.

139. Pacheco-Torgal F. Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes / [F. Pacheco-Torgal, J. Labrincha, C. Leonelli et al.]. – Cambridge (UK): Woodhead, 2014. – 830 p.

140. Shi C. Alkali-Activated Cements and Concretes / C. Shi, D. Roy, P. Krivenko. – Abingdon (UK): Taylor & Francis, 2006. – 377 p.

141. Fernández-Jiménez A., Puertas F. Effect of activator mix on the hydration and strength behaviour of alkali-activated slag cements. *Advances in Cement Research*. 2003. Vol. 15, Iss. 3. Pp. 129-136.

142. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.

143. Claudius K., Elinwa A.U., Duna S. Simplex Lattice Method: A Predictive Tool for Concrete Materials. *American Journal of Engineering Research*. 2017. Vol. 6. P. 19-27.

144. Демченко К.В. Оцінка ефективності екологічної модернізації виробництва цементу за методикою, заснованою на теорії конкурентних переваг. *Науковий вісник Ужгородського національного університету*. 2019. Вип. 23, Ч. 1. С. 75-79.

145. Chatterjee A.K. *Cement Production Technology: Principles and Practice*. CRC Press, 2020. 420 p.

146. Panyas D., Balomenos E., Sakkas K. (2015). The fire resistance of alkali-activated cement-based concrete binders. In book: *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*. Pp. 423-461. <http://doi.org/10.1533/9781782422884.3.423>.

147. Krivenko P., Gelevera O., Rudenko I., Konstantynovskiy O. (2023). Control of structure formation processes of slag-alcaly cements activated with sodium silicates. *Modern construction and architecture*. Pp. 56-70. <http://doi.org//10.31650/2786-6696-2023-4-56-70>.

148. Isakulov B.R., Jumabayev M.D., Abdullaev H.T., Akishev U.K., Aymaganbetov M.N. (2019). Properties of slag-alkali binders based on industrial waste. *Periodico Tche Quimica (Online)*, 16(32), 375-387.

149. Pacheco-Torgal F., Castro-Gomes J., Said J. Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materialsand binders manufacture. *Construction and Building Materials*. 2008. Vol. 22. Pp. 1315–1322.

150. Singh Jag., Singh Jas. Sustainable use of industrial waste in cement industry. *International Journal of Environment, Ecology, Family and Urban Studies*. 2016. Vol. 6, Iss. 3. Pp. 45-54.

151. Khabotova E.B., Larin V.I., Kaliuzhna Yu.S., Storchak O.G. Slag-alkaline binders based on dump waste blast furnace slag. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2019, No. 5, pp. 160-167.

152. Brough A.R., Atkinson A. Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars: Part I. Strength, hydration and microstructure. *Cement and Concrete Research*. 2002. Vol. 32, Iss. 6. Pp. 865-879. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00717-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00717-2).

153. Zhang Y.J., Yang M.Y., Kang L., Zhang L., Zhang K. Research progresses of new type alkali-activated cementitious material catalyst. *Journal of Inorganic Materials*. 2016. Vol. 31 (3). P. 225–233. <https://doi.org/10.15541/jim20150412>.

154. Miller S.A., John V.M., Pacca S.A., Horvath A. Carbon dioxide reduction potential in the global cement industry by 2050. *Cement and Concrete Research*. 2018. Vol. 114. P. 115–124. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.026>.

155. Manjunath R., Narasimhan M.C. Alkali-activated concrete systems: a state of art. In book: *New Materials in Civil Engineering* / Editor(s): Samui P., Kim D., Iyer N.R., Chaudhary S. Butterworth-Heinemann, 2020. Pp. 459-491. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818961-0.00013-2>.

156. Kong Y.K., Kurumisawa K. Fresh properties and characteristic testing methods for alkali-activated materials: A review, *Journal of Building Engineering*. 2023. Vol. 75. 106830. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.106830>.

ЗМІСТ

ВСТУП	3
1. СТАН ВИКОНАННЯ РЕФОРМИ УПРАВЛІННЯ ВІДХОДАМИ В УКРАЇНІ	5
2. ЕКОЛОГІЧНИЙ І СОЦІАЛЬНИЙ АСПЕКТИ ПРОБЛЕМИ ВІДХОДІВ	10
3. ВІДХОДИ ЧОРНОЇ МЕТАЛУРГІЇ ЯК ВТОРИННІ СИРОВИННІ РЕСУРСИ В ТЕХНОЛОГІЇ В'ЯЖУЧИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ БУДІВЕЛЬНОЇ ІНДУСТРІЇ	15
3.1 Характеристика і використання металургійних шлаків в технології в'язучих речовин	15
3.2 Напрямки сучасних досліджень при розробці утилізаційних технологій з використанням шлаків чорної металургії	25
4. РЕСУРСНИЙ ПОТЕНЦІАЛ ПРОМИСЛОВИХ ВІДХОДІВ, ПЕРСПЕКТИВНИХ ДЛЯ ТЕХНОЛОГІЇ В'ЯЖУЧИХ РЕЧОВИН	35
5. ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ВИРОБНИЦТВА ЦЕМЕНТУ	48
5.1 Переваги використання шлаків у виробництві цементу	50
5.2 Використання шлаків в Україні	52
5.3 Основні способи грануляції доменного шлаку	55
5.4 Система $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	57
5.5 Особливості виробництва шлакоцементів	59
6. ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ ШЛАКОЛУЖНОГО В'ЯЖУЧОГО МАТЕРІАЛУ	65
7. РОЗРОБКА СКЛАДІВ ШЛАКОЛУЖНИХ В'ЯЖУЧИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ТРОТУАРНИХ ВИРОБІВ	72
8. ВПЛИВ АКТИВАТОРІВ ТВЕРДНЕННЯ НА ФІЗИКО- МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ШЛАКОЛУЖНИХ В'ЯЖУЧИХ МАТЕРІАЛІВ	83
ВИСНОВКИ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ	95
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ	97

Наукове видання

КОРОГОДСЬКА Алла Миколаївна
ШАБАНОВА Галина Миколаївна
ШУМЕЙКО Віта Миколаївна
ЩУКІНА Людмила Павлівна
БОРИСЕНКО Оксана Миколаївна
КРИВОБОК Руслан Вікторович
САХНЕНКО Микола Дмитрович
ЛІСАЧУК Георгій Вікторович

**ШЛАКОВМІСНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ
ДЛЯ ДОРОЖНЬОГО БУДІВНИЦТВА**

Монографія

Підписано до друку 31.10.2023 р. Формат 60x84/16.

Папір офсетний. Цифровий друк.

Ум. друк. арк. 6,97. Замовлення № 1023-099.

Віддруковано з готового оригінал-макета.

Видавництво та друк: Олді+

65101, м. Одеса, вул. Інглєзі, 6/1,

тел.: +38 (095) 559-45-45, e-mail: office@oldiplus.ua

Свідоцтво ДК № 7642 від 29.07.2022 р.

Замовлення книг:

тел.: +38 (050) 915-34-54, +38 (068) 517-50-33

e-mail: book@oldiplus.ua

