

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи

Хайдаров Бекзод Бахтиёрович

Исследование влияния способов измельчения и состава добавок на структурные и физико-химические свойства бесклинкерных минеральных вяжущих на основе доменных шлаков

05.16.09 – Материаловедение (металлургия)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель к.т.н. Кузнецов Денис Валерьевич

Москва 2021

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
1 Аналитический обзор литературы.....	11
1.1 Общие положения.....	11
1.2 Химический состав доменных шлаков.....	13
1.3 Минералогический состав доменных шлаков и их строение.....	14
1.4 Гидравлические характеристики шлаков.....	16
1.5 Влияние тонкости помола шлака.....	17
1.6 Система шлак – зола-уноса.....	18
1.6.1 Влияние количества и типа щелочного компонента на свойства вяжущего....	19
1.6.2 Исследование и подбор оптимальных рецептур.....	23
1.6.3 Анализ влияния температуры на процессы гидратации.....	25
1.6.4 Определение теплоты гидратации.....	26
1.6.5 Определение эффективности применения шлако-зольных вяжущих в составе бетонов.....	27
1.6.6 Определение функциональных свойств бетонов на основе шлако-зольных вяжущих.....	28
1.7 Система шлак-цемент.....	28
1.7.1 Влияние дисперсности и удельной поверхности гидравлические свойства шлаков.....	29
1.7.2 Исследование влияния количества воды на процесс гидратации.....	31
1.7.3 Влияние дополнительных компонентов на гидравлическую активность шлаковых вяжущих.....	32
1.8 Вихревая электромагнитная гомогенизация.....	34
1.9 Выводы по литературному обзору.....	35
2 Материалы, методика получения и методы исследования.....	36
2.1 Исходные материалы.....	36

2.2 Методы исследования исходных материалов, вяжущих материалов и искусственных камней	37
2.2.1 Электронная микроскопия	37
2.2.2 Метод рентгеновской флюоресценции	37
2.2.3 Лазерный анализатор размеров частиц	38
2.2.4 Анализ удельной поверхности	39
2.2.5 Испытания на предел прочности на сжатие	39
2.2.6 Метод гелиевой пикнометрии	40
2.2.7 Метод гидростатического взвешивания	40
2.2.8 Метод рентгеновской дифракции	41
2.2.9 Термогравиметрический анализ	41
2.2.10 Шаровая мельница	41
2.3 Методика получения образцов вяжущих и искусственных камней	42
2.4 Краткие выводы по второй главе	46
3 Исследование исходных материалов и оптимизация процесса измельчения и гомогенизации	47
3.1 Доменный гранулированный шлак	47
3.1.1 Исследование химического состава	47
3.1.2 Исследование фазового состава	49
3.1.3 Исследование физических характеристик	51
3.2 Портландцемент М500	52
3.4 Зола-уноса Рефтинской ГРЭС	54
3.5 Выводы по разделу	57
4 Оптимизация процесса обработка ВГШ с применением ВЭГ–80	58
4.1 Расчет диапазона рабочих параметров ВЭГ–80	60
4.2 Исследование морфологии и микроструктуры	62
4.2.1 Исследование микроструктуры	62
4.2.2 Исследование гранулометрического состава	64
4.2.3 Исследование величины удельной поверхности	66

4.3 Выводы по разделу	67
5 Получение и исследование минеральных вяжущих материалов на основе ДГШ	68
5.1 Система шлак – щелочной компонент.....	68
5.1.1 Исследование микроструктуры вяжущего на основе ДГШ	68
5.1.2 Исследование фазового состава искусственных камней на основе ДГШ	70
5.1.3 Определение предела прочности искусственного камня	71
5.1.4 Термогравиметрические исследования искусственных камней	75
5.1.5 Исследование микроструктуры искусственного камня	76
5.2 Система шлак – зола-унос.....	78
5.2.1 Исследование микроструктуры вяжущего на основе ДГШ	79
5.2.2 Исследование фазового состава искусственных камней на основе ДГШ	83
5.2.3 Определение предела прочности искусственного камня	85
5.3 Система шлак – портландцемент	87
5.3.1 Исследование микроструктуры вяжущего на основе ДГШ и портландцемента	87
5.3.2 Исследование фазового состава искусственных камней на основе ДГШ	91
5.3.3 Изучение предела прочности при сжатии образцов искусственного камня.....	93
5.4 Приготовление и исследование тонкодисперсных вяжущих.....	95
5.4.1 Характеризация микрокроцментов	96
5.4.2 Получение тонкодисперсных вяжущих на основе ДГШ.....	98
5.4.3 Применение ВЭГ-80 для приготовления тонкодисперсных вяжущих на основе ДГШ.....	100
5.4.4 Морфология образцов предварительной партии.....	100
5.4.5 Применение воздушной классификации и исследование конечного материала	103
5.5 Выводы по пятой главе	109
6 Практическое применение вяжущих на основе гранулированных шлаков.....	111
6.1 Разработка автоматического модуля смешения и гомогенизации на основе ВЭГ	111

6.2 Применение вяжущего на основе ДГШ для упрочнения грунтов	112
6.2.1 Исследования грунтов	114
6.2.2 Разработка оптимального состава шлакогрунтовых смесей	114
6.3. Применение шлаковых вяжущих для стабилизации грунтов в арктических широтах	118
6.4 Выводы по шестой главе.....	120
ВЫВОДЫ	121
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	123
Приложение А. Ноу-хау «Способ получения бесклинкерных вяжущих для использования в гражданском и дорожном строительстве»	135
Приложение Б. Ноу-хау «Способ повышения и регулирования марочности бесклинкерных вяжущих, полученных путем обработки доменных гранулированных шлаков	136
Приложение В. Протокол испытаний АО «Тулаоргтехстрой».....	137
Приложение Г. Протоколы испытаний Испытательной лаборатории «НИИ СМиТ».....	138

ВВЕДЕНИЕ

Задача эффективного применения крупнотоннажных отходов металлургии и энергетического комплекса в качестве сырьевых материалов для строительной отрасли является актуальной как для России, так и для мира в целом [1 – 5]. Необходимость ее комплексного решения обусловлена активным накоплением различных типов техногенного сырья в непосредственной близости от промышленных центров [6 – 12]. При этом в ряде технологически развитых стран, таких как Швеция, Германия, США, Япония и Южная Корея, достигнуты высокие показатели степени переработки образующихся техногенных отходов, преимущественной сферой применения которых является изготовление различных минеральных вяжущих материалов, используемых в дорожном и гражданском строительстве [13 – 15] в качестве аналогов цемента.

Доля применения техногенных отходов металлургии и энергокомплекса на территории Российской Федерации не превышает 10 – 15 % от ежегодно образующегося объема. При этом потребление минеральных вяжущих, расходуемого на гражданское строительство, развитие инфраструктуры, прокладывание путепроводов, возведение гидротехнических объектов, а также на освоение Арктики, непрерывно возрастает и к 2023 году может составлять до 85 млн тонн в год при ежегодном производстве не более 60 млн тонн. Одновременно с этим планируются изменения в налоговом законодательстве стран ЕС, связанные со снижением “углеродного следа”, а также общее стремление человечества к рациональному природопользованию и ресурсосбережению, приводит к необходимости создания новых технологий, обеспечивающих снижение количества выбросов углекислого газа и накопления отходов. Эти факторы создают предпосылки для активного применения металлургических шлаков и золошлаковых отходов тепловых станций при изготовлении различных типов высокомарочных минеральных вяжущих.

Из мировой практики известно, что бетоны, полученные с применением минеральных вяжущих на основе шлакового и зольного сырья, обладают высокой устойчивостью к сульфатной и морской коррозии, что обусловлено иным по сравнению с цементом фазовым составом продуктов гидратации, при одновременном обеспечении требуемых прочностных свойств, соответствующих марочности М500 – М800 и более. Это делает актуальным применение подобных материалов для возведения подземных и портовых сооружений, укрепления грунтов и ряда других специальных применений [1, 8, 28].

Важную роль в процессе получения вяжущих материалов на основе минерального техногенного сырья играет процесс механоактивации и гомогенизации компонентов.

Требуется достижение оптимального отношения между энергоемкостью процесса, временными затратами и достижения необходимых физико-химических параметров, таких как гранулометрический состав, удельная поверхность и степень гомогенности компонентов. Кроме того, актуальными остаются вопросы подбора правильной рецептуры компонентов и кинетики долгосрочного набора прочности рассматриваемых гидравлических вяжущих на основе техногенного сырья. В связи с этим была сформулирована основная цель работы: разработка методики получения минеральных вяжущих материалов с улучшенными физико-механическими характеристиками с применением энергоэффективной электромагнитной вихревой обработки техногенных отходов на основе систем: доменный шлак – щелочной компонент, шлак – цемент, шлак – зола-уноса тепловой станции – щелочной компонент.

Для достижения поставленных целей решались следующие задачи:

- теоретическое и экспериментальное обоснование оптимальных параметров и методов процесса измельчения и обработки доменного гранулированного шлака (ДГШ), в том числе с использованием установки вихревой электромагнитной гомогенизации;
- изучение химического, минерального, гранулометрического состава доменных шлаков и разработка способов их химической активации;
- исследование влияния количества щелочного активатора, цементного клинкера и золы-уноса на марочность минерального вяжущего материала, состав и структуру продуктов его твердения;
- определение закономерностей формирования морфологии искусственного камня в зависимости от химического, минералогического состава и количества вводимых добавок;
- установление взаимосвязи методов измельчения и состава вяжущих на основе доменных шлаков со структурными характеристиками;
- анализ возможности использования доменных гранулированных шлаков для получения тонкодисперсных вяжущих материалов.

Научная новизна

Установлены закономерности процесса формирования структуры искусственного камня на основе доменных шлаков, характеризующиеся увеличением доли кристаллических продуктов твердения, образовавшихся при введении цементного клинкера и золы-уноса со щелочным активатором.

Практическое значение полученных результатов

Рассчитаны и экспериментально подтверждены оптимальные параметры работы вихревого электромагнитного гомогенизатора ВЭГ–80, такие как продолжительность обработки (3 – 5 мин) и соотношение шлак/цилиндры (1/2 или 1/2,5), позволившие получить активированный доменный гранулированный шлак со средним размером частиц 10 мкм и величиной удельной поверхности более 3,0 м²/г.

Предложен новый способ механической и химической активации доменного гранулированного шлака в условиях щелочной среды, позволивший обеспечить гидратацию гидросиликатов кальция группы C–S–H (I).

Показана возможность получения искусственного камня с использованием щелочной активации гранулированных доменных шлаков, предел прочности на сжатие которого составляет 42 – 68 МПа в зависимости от типа шлака и метода введения щелочного компонента.

Выбраны режимы получения минеральных вяжущих материалов с низкой удельной плотностью на основе ДГШ и золы-уноса ТЭС, а также ДГШ и цемента, в которых на 28 сутки предел прочности на сжатие достигает более 70 и 90 МПа соответственно.

Разработаны оптимальные режимы и методика обработки доменных шлаков с добавлением различного количества цементного клинкера и золы-уноса в вихревом электромагнитном гомогенизаторе, обеспечивающие получение минеральных вяжущих материалов со значениями механической прочности при сжатии от 50 до 100 МПа.

Предложена методика получения импортозамещающих особо тонкодисперсных вяжущих материалов, предназначенных для использования в технологиях инъекционного укрепления грунтов, с помощью использования вихревой электромагнитной гомогенизации и воздушной классификации.

Основные положения, выносимые на защиту:

- оптимальные режимы работы вихревого электромагнитного гомогенизатора ВЭГ–80, полученные на основе теоретических расчетов, обеспечивающие энергоэффективный помол доменных гранулированных шлаков до значений удельной поверхности не менее 3,0 м²/г;

- результаты комплексного исследования элементного и фазового составов, дисперсности гранулированных доменных шлаков при помоле в условиях вихревого электромагнитного поля, определившие принципиальную возможность их использования для получения минеральных вяжущих материалов;

– зависимость кинетики изменения прочностных характеристик искусственного камня на основе шлакощелочного вяжущего системы шлак – щелочной активатор от метода введения щелочного активатора;

– закономерности структурообразования и формирования продуктов твердения минеральных вяжущих материалов при введении дополнительных компонентов, таких как портландцемент и зола-уноса;

– двухстадийная схема получения особо тонкодисперсных вяжущих материалов с комбинированным применением вихревой электромагнитной гомогенизации и воздушной классификации.

Личный вклад автора

В диссертации приведены результаты экспериментального и теоретического изучения минеральных вяжущих материалов, которые проведены лично автором представленной работы на кафедре Функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС». Проведенные работы включают в себя: постановку и решение задач научного исследования, анализ литературных источников по теме, получение опытных образцов, комплексное исследование их свойств, определение наиболее эффективных обработки ДГШ с использованием электромагнитного вихревого гомогенизатора, анализ полученных данных, обобщение и представление результатов.

Апробация работы

Полученные результаты были представлены на ряде отечественных и зарубежных научных мероприятиях. Энергоэффективная технология получения минеральных вяжущих из отходов доменного производства, «XIII Всероссийская Школа-семинар по структурной макрокинетике имени А.Г. Мержанова», 2016 г., г. Черноголовка. Разработка энергоэффективной технологии переработки металлургических шлаков, «Актуальные научно-технические и экологические проблемы сохранения среды обитания», 2016 г., г. Брест, Республика Беларусь. Research Clinker-free Cementitious Materials Synthesized with the Use of Energy Efficient Technology for Composite Binder Materials, «24th international conference on materials and technology», 2016 г., г. Порторож, Словения. Разработка научно – технических основ технологии производства бесклинкерных минеральных вяжущих с использованием высокоосновных шлаков, «Международная конференция огнеупорщиков и металлургов», 2016 г., г. Москва. Разработка и исследование энергоэффективной

технологии получения бесцементных вяжущих методом магнитно-индукционного помола металлургических шлаков, «XIV Всероссийская школа – семинар по структурной макрокинетике имени А.Г. Мержанова», 2017 г., г. Черноголовка. Оптимизация процесса получения и исследование бесклинкерных вяжущих на основе доменных гранулированных шлаков, «XV Международная конференция огнеупорщиков и металлургов», 2017 г., г. Москва. XII Международная научно-техническая конференция «Современные методы и технологии создания и обработки материалов», г. Минск 2017. IV Всероссийский научный конкурс докладов студентов «Функциональные материалы: разработка, исследование, применение», 23-24 мая 2017, Томск, Тамбов. «XV Всероссийская с международным участием школа – семинар для молодых ученых имени А.Г. Мержанова», 2017. Применение доменных гранулированных шлаков для создания минеральных вяжущих и бетонов, V международная научно-техническая конференция «Научно-технический прогресс в черной металлургии 2019» г. Череповец 2019

Публикации по теме диссертации

По материалам диссертации опубликовано 10 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, 12 тезисов докладов в сборниках трудов конференций, 2 ноу-хау.

1 Аналитический обзор литературы

1.1 Общие положения

Одним из наиболее важных вопросов, которые затрагиваются при обсуждении будущего нашей цивилизации и улучшения качества жизни современного общества, является снижение энергоемкости и материалоемкости производственных процессов, напрямую связанных с выбросами углекислого газа и образованием отходов.

Темпы и принципы развития современного общества требуют непрерывного повышения объемов строительства различных сооружений гражданского и специального назначения, а также увеличения протяженности и качества транспортной сети. Это приводит к повышению потребления цемента, как наиболее востребованного типа вяжущих материалов, используемого при строительстве.

Годовой объем потребления цемента в РФ составляет около 60 млн тонн, однако по прогнозу экспертов к 2022 – 2023 году данный показатель может увеличиться до 82 – 85 млн тонн. Рост потребления наиболее востребованного типа минеральных вяжущих связано с постоянно увеличивающимся объемом жилищного фонда, связанным с указанием правительства по улучшению жилищных условий, а также с программой модернизации и развития автомобильных дорог Российской Федерации, рассчитанной до 2025 года.

В 2019 году объем производства цемента в РФ составил 57,6 млн тонн, основную долю которого в объеме 60,8 % составляет портландцемент без минеральных добавок, доля вяжущего с добавками – 34,4 %, а доля шлакопортландцемента не превышает 2,5 % [16].

Также стоит отметить, что производство цемента является одной из наиболее энергоемких отраслей промышленности [17]. В России средний показатель энергоемкости составляет от 5 до 8 ГДж на тонну и зависит от способа получения. В ряде стран данный показатель значительно ниже. Сравнительный анализ статистики позволил установить, что при производстве 1 тонны цемента в Японии расходуется 110 кг у.т. (тут и далее у.т. – условная тонна, теплота сгорания 1 кг которого составляет 29,3 МДж), в США 150 кг у.т., а в России 210 – 290 кг у.т. [18]. В таблице 1.1 приведен сравнительный анализ затрат кг. у.т./ на тонну цемента различных марок по ГОСТ 10178 [19].

Таблица 1.1 – Топливные затраты на производство цемента различных марок

Тип вяжущего	Энергозатраты на производства различных марок цемента по ГОСТ 10178 [145], кг у.т./ т			
	300	400	500	600
Портландцемент	–	279	290	344
Портландцемент с минеральными добавками	–	236	258	334
Шлакопортландцемент	140	165	193	–

В структуре себестоимости строительных материалов доля стоимости добычи и подготовки сырья составляет не менее половины общего показателя затрат, капитальные вложения и трудовые ресурсы – 20 %, а энергии – 30 %. Применение доменных шлаков в качестве минеральных вяжущих при изготовлении железобетонных панелей, газобетонов, растворов для кладки, строительных смесей, компонентов для укрепления грунтов может позволить существенно снизить энергетические затраты на изготовление данных изделий в 1,4 раза, а материалоемкость – в 1,5 – 2 [20-22]

При применении отходов металлургии возможно существенное понижение энергоемкости до 2,3 ГДж на тонну, что в совокупности с Указом Президента РФ от 7 июля 2011 г. № 899, ставящим энергосбережение и энергоэффективность одними из наиболее приоритетных направлений развития науки, технологий и техники на территории РФ, дает существенные предпосылки для развития применения отходов металлургической отрасли в качестве источника сырьевой базы для получения минеральных вяжущих различного назначения [23].

Кроме того, непрерывно повышающиеся меры по охране природы способствуют проявлению интереса со стороны крупных производств к так называемым «зеленым технологиям», базирующимся на принципах рационального использования как первичного, так и вторичного сырья, а также негативного влияния промышленных отходов на среду обитания человека.

Одним из первых, кто предложил рассматривать шлаки не как отходы, а как побочные продукты производства, стал академик И.П. Бардин [3]. Также вопросы исследования возможности применения металлургических отходов в качестве сырья для строительных материалов рассматриваются в работах Ю.М. Бутта, А.В. Волженского, В.И.Сатарина, А.Н. Чернова, В.С. Грызлова, П.И. Будникова и др [24 – 26] Существенный вклад в исследование шлакощелочных вяжущих внес В.Д. Глуховский, который в своих работах провел оценку склонности минеральных вяжущих веществ к гидратационному твердению [4 – 8, 27].

Рядом исследователей отмечаются некоторые особенности шлакощелочных вяжущих, в частности, более длительные сроки набора прочности, что объясняется продолжительностью связывания щелочи в составе материала. Было установлено, что на 28 сутки связывается 20 % щелочи, на 180 – 45 %, далее динамика замедляется и к году количество связанной щелочи составляет 72 %, а к 5 и 7 годам – 90 и 94 % соответственно [28]. При этом установлено, что оптимальным количеством щелочного активатора является 2,5–6,5 в пересчете на оксид натрия от массы шлака [29 – 30].

В большинстве работ по исследованию возможности применения шлаков в качестве сырья для строительных материалов отмечается важность химического и фазового составов материалов, что во многом определяет возможность протекания процесса гидратации и набора прочности. Однако, отмечается стабильность составов шлаков в рамках определенного металлургического комплекса, что связано с постоянством минералогии используемой сырьевой базы для выплавки чугуна в течение длительного промежутка времени.

Более существенное влияние на наличие вяжущих свойств оказывает способ затвердевания шлаков. В частности, шлаки, которые гранулируются, демонстрируют более высокую склонность к гидратации. При этом, несмотря на большую простоту оборудования для мокрой грануляции, данный способ в итоге является более энергозатратным по сравнению с полусухим [31 – 32].

Таким образом, несмотря на многолетнюю историю развития вопроса, актуальной остается тематика исследования бесцементных и малоцементных минеральных вяжущих материалов на основе доменных гранулированных шлаков (ДГШ).

1.2 Химический состав доменных шлаков

Оксид CaO образует в доменных шлаках общие соединения с такими веществами, как SiO_2 и Al_2O_3 . При этом основность данных материалов оказывается меньше, чем у составляющих портландцементного клинкера. В шлаках присутствуют следующие соединения: $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ – ранкинит, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – двухкальцевый силикат, $(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Al},\text{Mg})[(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_7]$ – мелилит, CaSiO_3 – псевдоластонит. В том случае, когда содержание CaO в шлаке составляет более 45–48 %, в материале наблюдается силикатный распад.

MgO образует в доменных шлаках достаточно устойчивые связи, схожие с окерманитом $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. В связи с этим данный оксид не вызывает изменение объема вещества при гидратации связующего. В этом состоит его отличие от портландцемента, в

составе которого присутствует чистый MgO. В шлаках этот оксид играет роль заменителя оксида кальция, обычно его содержание не превышает 12 %. MgO положительно влияет на гидравлические свойства материалов. Однако, согласно некоторым экспериментальным исследованиям, повышение присутствия магния приводит к снижению вяжущих свойств.

Al_2O_3 – данный оксид в шлаках обычно образует различные соединения, что позволяет в случае большого содержания CaO существенно улучшить гидравлические свойства материала в целом.

SiO_2 содержится в доменном шлаке всегда в большем количестве по сравнению с клинкером портландцемента. Характерно, что материалы с увеличенным присутствием данного оксида при затвердевании образуют структуру стекла, а не кристаллизуются.

MnO в некоторой степени замещает CaO в его соединениях, что приводит к понижению гидравлических свойств материалов. Количество MnO в шлаке, в соответствии с нормативными документами, не должно быть больше пороговых значений уменьшения гидравлических свойств данных веществ.

Fe_2O_3 присутствует в доменных шлаках в малых количествах. Содержание данного оксида в случае применения материала в качестве бесклинкерного вяжущего практически не влияет на его свойства.

Содержание *сернистых соединений* в доменных шлаках составляет, как правило, менее 5 массовых долей %. Данные соединения, например сульфиды железа, в ряде случаев приводят к изменениям объемов в процессе гидратации материала. Присутствие в вяжущем элементарной серы вызывает понижение его гидравлических свойств.

TiO , вследствие незначительного присутствия в доменных шлаках, как правило, не сказывается на их свойствах.

Соединения фосфора чаще всего не содержатся в доменных шлаках в существенных количествах. При этом данные вещества оказывают стабилизирующее воздействие на другие фазы материала. С другой стороны, значительное присутствие соединений фосфора обуславливает понижение гидравлических свойств шлаков и отрицательно влияет на процессы схватывания [1].

1.3 Минералогический состав доменных шлаков и их строение

Многочисленные наблюдения показали, что фазовый состав и морфологическое строение доменных шлаков определяются, во-первых, соотношением количества оксидов и, во-вторых, условиями их охлаждения. Как правило, выпуск шлака из домы осуществляется при температурах 1400 – 1500 °С, когда данный материал является

жидкотекучим и, соответственно, характеризуется низкой вязкостью. При этом дальнейшее его использование для производства цемента определяется последовательностью и условиями последоменной переработки. В случае длительного охлаждения отвалов на воздухе шлак превращается в достаточно плотный материал – «камень». При этом в дальнейшем при определенных составах этот камень вследствие прохождения силикатного распада может рассыпаться в порошок. К аналогичному результату в ряде случаев приводит и гидратация сульфидов CaS, FeS или MnS.

Так же при длительном по времени охлаждении в доменных шлаках практически полностью проходит процесс кристаллизации. В результате застывший материал состоит из совокупности кристаллических фаз постоянного состава, между которыми присутствует незначительное количество аморфных включений с переменным содержанием компонентов. Кислые шлаки при медленном охлаждении кристаллических фаз вообще не образуют, формируя в ходе застывания только стекловидную структуру. При более быстром охлаждении, например водой или газовой средой, кристаллизация основных шлаков протекает не полностью. В результате в данных материалах формируется смешанная структура.

При содержании в доменных шлаках 15 – 20 массовых долей, % MgO появляется возможность их использования при изготовлении шлакопортландцемента. Однако с ростом содержания данного оксида наблюдается понижение активности вяжущих.

В кристаллизованных доменных шлаках, в составе которых присутствует 5 – 10 % Al_2O_3 и 4 – 6 % MgO, формируются следующие фазы: раикинит, двухкальциевый силикат – C_2S , а также мелилит с преимущественным содержанием гелеинового компонента.

Основными фазами в шлаках с 6 – 8 % MgO и 15 – 20 % Al_2O_3 , к которым относятся, в частности, являются преимущественно мелилит с преобладанием окерманитовой компоненты, анортит $CaAl_2Si_2O_8$ и ларнит C_2S . Также в шлаках часто можно обнаружить такие фазы как мервиит $3CaO-MgO-2SiO_2$, псевдоволластонит $\alpha-CaO-SiO_2$, монтичеллит $CaO-MgO-SiO_2$, а также CaS, MnS.

Основные доменные шлаки состоят в большей степени из основных соединений, таких как $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, $2CaO \cdot SiO_2$ и ряд других, в то время как в кислых материалах встречаются $\alpha-CaO \cdot SiO_2$ и анортит – менее основные вещества.

При высоком содержании оксида MgO в шлаках наблюдается образование таких фаз, как форстерит $2MgO \cdot SiO_2$ и магнезиальная шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$.

В шлаках с повышенным содержанием Al_2O_3 , так называемых высокоглиноземистых, образующихся при производстве специальных чугунов, присутствуют разнообразного состава алюминаты, а именно: $12CaO \cdot 7Al_2O_3$, $5CaO \cdot 3Al_2O_3$,

$\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Если количество оксида алюминия достигает величин, значительно превышающих норму, то в материалах наблюдается множество различных по составу фаз алюминатов.

Таким образом, реализация использования доменных шлаков для производства вяжущих обусловлена их элементным и фазовым составами и формированием активных оксидов. Данные характеристики, в свою очередь, в значительной степени определяются регламентом обработки шлака после выпуска из домы: скоростью охлаждения, условиями грануляции и прочими параметрами.

1.4 Гидравлические характеристики шлаков

При определенном соотношении химических и фазовых компонентов как закристаллизовавшиеся, так и медленно охлажденные доменные шлаки гидравлические свойства практически не проявляют. При этом многочисленные наблюдения свидетельствуют, что и в кристаллической, и в стекловидной фазах шлаков имеются соединения, которые при определенных условиях гидратируются с образованием нерастворимых в воде веществ. В частности:

- *геленит* ($\text{Ca}_2\text{Al}[(\text{AlSi})\text{O}_7]$) – как правило достаточно инертен, но гидратируется в присутствии гидроксида кальция;
- *окерманит* ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) – гидратируется при наличии гидроксида кальция;
- *силикат кальция* (CaSiO_3) – в отсутствии сопутствующих соединений гидратируется медленно;
- *трехкальциевый силикат* ($3\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$) – способен самостоятельно гидратироваться и гидролизываться;
- *псевдоластонит* – в отсутствии сопутствующих соединений не гидратируется;
- *алюминаты кальция* – гидратируются, хотя присутствие в шлаке незначительное.

Согласно приведенным в таблице 1 данным, гидравлическая способность уменьшается в следующей последовательности:

Таблица 1.2 – Гидравлическая активность соединений в металлургических шлаках

Активность гидравлическая	Соединения
<p>Высокая</p>  <p>Низкая</p>	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – трехкальциевый силикат
	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ кальция алюмоферрит
	$\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – β -двухкальциевый силикат
	шлаковое стекло основное
	шлаковое стекло кислое
	$(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Al}, \text{Mg})[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_7]$ – мелилит
	$\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – γ -двухкальциевый силикат
	$\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{SiO}_4]_2$ – мервинит
	CaMgSiO_4 – монтичеллит
	силикаты и алюмосиликаты кальция
	псевдоластонит
	Fe_2SiO_4 – фаялит
	прочие соединения

В составе гранулированных доменных шлаков присутствует значительное количество стекловидной фазы. Для придания гидравлических свойств стеклофазе необходимо введение щелочного компонента [9, 10, 33]. Достаточно высокие показатели прочности достигаются при введении силиката натрия.

Жидкие стекла, образованные силикатами щелочных металлов, при небольших содержаниях (до 3 % масс. от массы вяжущего) не проявляют свойств активаторов в ходе получения высокопрочных вяжущих и различной продукции из них [11, 34]. Влияние щелочной активации основано на протекании процесса взаимодействия продуктов гидратации CaO с глиноземом в ходе схватывания зерен шлака с образованием гидроалюмината кальция. В течение данного процесса активный кремнезем и силикаты кальция в шлаке подвергаются гидратации под действием воды и образуют соответствующие по составу гидросиликаты. Регулирование скорости процесса осуществляется за счет разогрева смеси. Формирующиеся в ходе процесса силы молекулярного сцепления между различными новыми гидратированными соединениями обеспечивают прочность твердеющего материала из доменного шлака. При этом щелочная составляющая приводит не только к отсоединению оксида кальция, но и отщепляет гидроксильные ионы, которые, в свою очередь, создают среду, способствующую участию аморфной компоненты доменного шлака в процессе твердения.

1.5 Влияние тонкости помола шлака

Важным фактором, определяющим пригодность применения шлаков в качестве минеральных вяжущих, является тонкость помола материала. Тонкость помола оказывает непосредственное влияние на межфазное взаимодействие «твердое тело – жидкость», что

обуславливает процесса протекания гидратации при взаимодействии с водой. Отмечается, что зависимость прочности искусственного камня от величины удельной поверхности носит нелинейный характер. В частности, при достижении порогового значения происходит уменьшение предела прочности на сжатие, которое может быть объяснено изменением удельного объема в процессе гидратации. С уменьшением среднего размера частиц наблюдается снижение усадки и водопотребности, при этом морозостойкость увеличивается, что объясняется формированием более плотной структуры [35].

1.6 Система шлак – зола-уноса

Одним из наиболее перспективных компонентов, пригодных для включения в состав вяжущих на основе отходов промышленного производства, является зола-уноса, образующаяся при сжигании твердых углеродных энергоносителей на электростанциях. Улавливание частиц золы-уноса производится с применением электрофильтров и циклонов [36]. Первые предложения по применению золы-уноса в составе гидравлических вяжущих были выдвинуты в начале 20 века, однако промышленное использование было начато в только 40-х годах [37]. Применение золы-уноса в составе бетонов гидротехнического назначения было обосновано в 1956 году Всероссийском научно-исследовательском институте гидротехники им. Б.Е. Веденеева.

Обоснованием применения золы-уноса как компонента минерального вяжущего является ее фазовый состав. Волженским А.В. было доказано, что гидравлическая активность рассматриваемого отхода определяется содержанием оксида кремния в его составе [10]. Наличие кремнезема приводит к образованию стеклофазы, которая, в свою очередь, при добавлении щелочного или сульфатного компонента подвергается гидролизу и, при наличии в системе требуемого количества оксида кальция, образует гидросиликаты кальция.

Современная ситуация применения зол-уноса в производстве минеральных вяжущих носит двойственный характер. Возможным является применение данного типа отхода в составе вяжущего материала, а также в составе бетонных смесей, что позволяет снизить расход цемента и придать конечному материалу ряд отличительных свойств, таких как повышенная водонепроницаемость, морозостойкость и устойчивость к воздействию солевых растворов [38].

На данный момент на территории РФ накоплено до 1,5 млрд тонн отходов ГРЭС, при этом ежегодный прирост отходов составляет около 30 млн тонн. Во вторичное использование и утилизацию отправляется 13 – 15 % от ежегодно прибавляемого объема

[12, 39]. При этом в ряде стран количество используемой в строительных материалах золы-уноса может достигать 100 %. В США 38 % от всего объема бетона изготавливают с добавлением золы-уноса [21]. На территории ЕС половина ежегодно образующейся золы-уноса используется при проведении ландшафтных работ и рекультивации земель, около 40 % применяется в изготовлении строительных материалов [40]. В Индии из-за высокой доли углеродных энергоносителей в составе электросетей отмечается высокий уровень ежегодно образующихся золошлаковых отходов, который составляет около 70 млн тонн. На данный момент утилизации подвергается не менее 60 % от ежегодно образующегося количества, однако изменение в законодательстве в области отходов поставило цель к 100 % переработки образующейся золы-уноса к 2025 году [15].

На данный момент использование золошлаковых отходов стандартизировано не только на территории РФ [41 – 46], но и на территории США [47] и Европы [48]. Разработанные на данный момент стандарты подразумевают преимущественное добавление золы-уноса в состав бетона и в дорожном строительстве. Однако, как показано в таблице 1.3, в индустриально развитых странах применение золы-уноса как добавки к бетону составляет 33 % [13].

Таблица 1.3 – Области применения золы-уноса

Категория применения	Доля использования отходов, %
Присадки в бетон	33,0
Присадка в цемент	10,7
Сырье для производства цемента	23,4
Производство бетонных блоков	6,1
Строительство дорог	21,9

На данный момент известны отдельные работы [49 – 53] связанные с возможностью получения комбинированного вяжущего, полученного с применением гранулированных шлаков и золы-уноса. Общее различие всех имеющихся работ заключается в применении щелочных компонентов разного состава.

В связи с этим наиболее актуальным является рассмотрение комбинирования золы-уноса с доменным гранулированным шлаком для получения минерального вяжущего материала, обладающего принципиально новыми свойствами, такими как повышенная устойчивость к сульфатной коррозии, а также к морской воде [54 – 57].

1.6.1 Влияние количества и типа щелочного компонента на свойства вяжущего

Авторы работы [58 – 61] применили в качестве активатора гидратации карбонат натрия по причине того, что данное соединение обеспечивает более высокую прочность при значительной выдержке, что происходит в результате воздействия CO_3^{2-} ионов, которые приводят к образованию соединений, улучшающих механическую прочность. Кроме того, в качестве дополнительных активаторов для увеличения объема гидратированных соединений был применен MgO [62]. Смешение компонентов производилось вручную, количество золы-уноса составляло 22 – 25 масс. %, а карбоната 5 – 10 % масс. Было показано, что наибольшую прочность на 28 и 90 суток, составляющую 60 и 80 МПа соответственно, демонстрируют составы с добавлением 10 % MgO и 10 % CaCO_3 . При этом показано, что прирост прочности с 28 до 90 суток носит линейный характер. Результаты исследований показаны на рисунке 1.1.

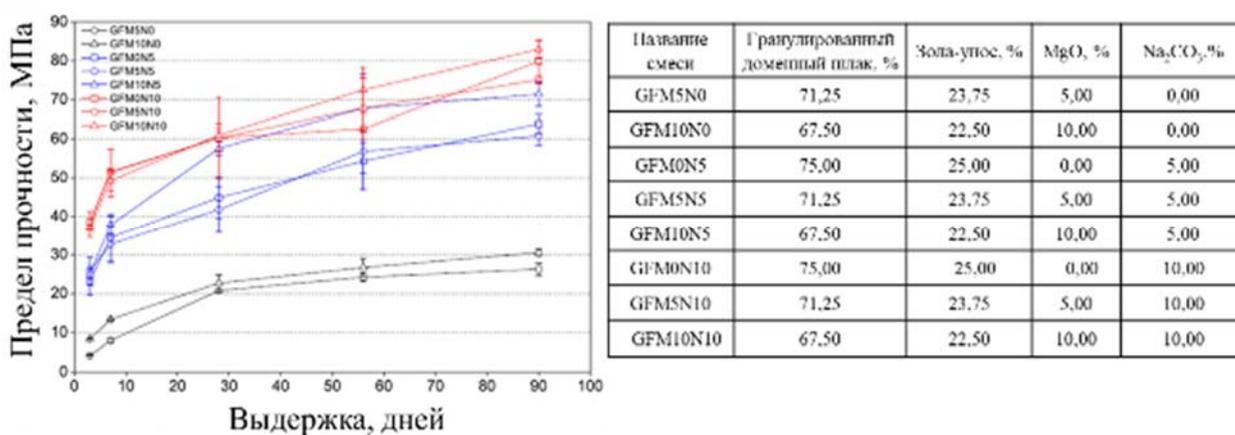


Рисунок 1.1 – Составы и график набора прочности образцов

В другой работе [63] приводятся результаты исследования смесей, в состав которых входило 10 – 20 % высокоосновного шлака с добавлением 2М – 6М гидроксида натрия. Отмечается 28-суточная прочность, максимум которой достигает 55 МПа. Также приведены данные по влиянию щелочного компонента, согласно которым повышение содержания щелочи позволяет увеличить предел прочности при сжатии на 10 %. Это говорит о большем количестве образовавшихся гидросиликатов. Результаты исследования представлены на рисунке 1.2 [64 – 66].

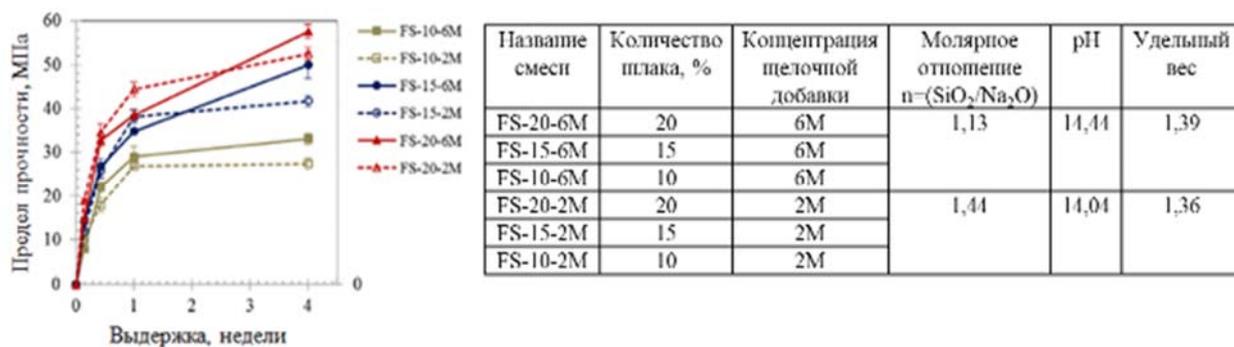


Рисунок 1.2 – Составы и график набора прочности образцов

Детальный анализ влияния таких факторов как величина удельной поверхности, природа и концентрация щелочной добавки, температура выдержки представлен в статье [67]. Исследование осуществлялось с применением высокоосновного доменного шлака. В ходе эксперимента был установлен приоритет факторов, оказывающих влияния на предел прочности при сжатии:

природа щелочного активатора > концентрация активатора >
> температура отверждения \approx удельная поверхность шлака

Влияние удельной поверхности шлака показано на рисунке 1.3.

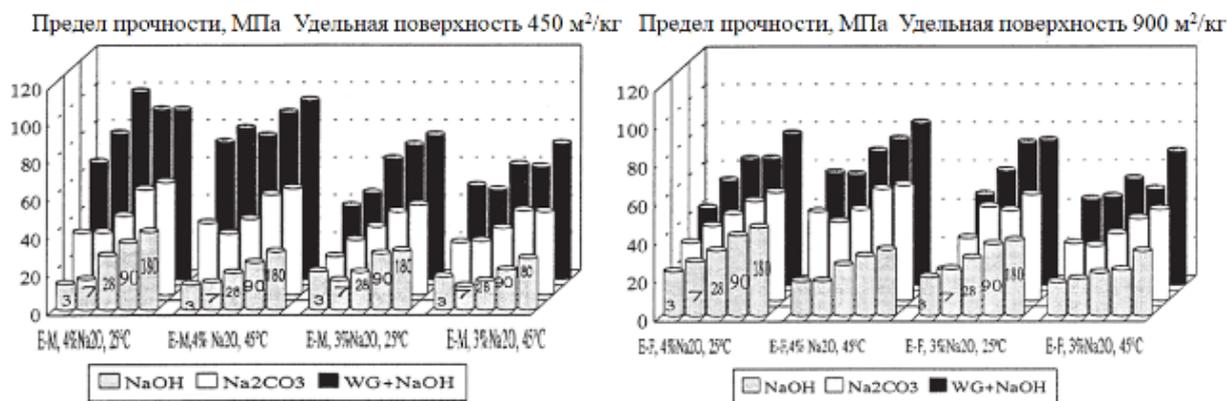


Рисунок 1.3 – Результаты определения влияния удельной поверхности на предел прочности образцов

Наибольшая прочность достигается при использовании в качестве щелочного компонента $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$, далее следует Na_2CO_3 [68], а применение NaOH приводит к наименьшим результатам. Также в работе отмечается, что повышение температуры отверждения не сказывается на величине механической прочности материала в случае большого времени выдержки. При этом в ряде работ [68 – 70] наблюдается положительный прирост прочности в начальном период отверждения при использовании в качестве активатора компонентов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ либо Na_2CO_3 . Положительный

эффект оказывает также удельное поверхностное приращение материала, если в качестве активатора применяются соединения NaOH или Na₂CO₃. Отрицательный, если используются компоненты Na₂SiO₃·nH₂O + NaOH.

В работе [71] проведено исследование влияния количества активатора и содержания воды, а также температуры на раннюю стадию гидратации щелочно-шлакового цемента. Материал был предварительно активирован щелочными соединениями: NaOH, Na₂CO₃ или Na₂SiO₃, количество которых в расчёте на массу шлака составляло 2, 4, 6 и 8 % Na₂O. В работе было установлено, что увеличение содержания воды в исходной массе приводит к уменьшению выделяемого при гидратации тепла.

Также проведен анализ количества выделяемого тепла от различных щелочных добавок, взятых в количестве 4 % масс. Na₂O. Результаты исследования приведены в таблице 1.4. Показано, что использование щелочных добавок позволяет добиться значительного тепловыделения в процессе твердения. Общее тепловыделение данных систем может превышать тепловыделение при твердении цемента. Также показано, что введение карбоната натрия и силиката натрия позволяет получать вяжущие с пределом прочности при сжатии до 80 – 90 МПа.

Таблица 1.4 – Сравнение теплот, выделяемых при гидратации щелочного вяжущего

Активатор	Начальный pH раствора при 23 °С	Температура гидратации, °С	Общая тепловая мощность во время первых 24 часов, кДж/ кг
Портландцемент	5,20 (вода)	25	207,89
		50	320,50
NaOH	13,87	25	125,37
		50	207,56
Na ₂ SiO ₃	12,89	25	63,13
		50	252,90
Na ₂ CO ₃	12,16	25	114,89
		50	304,90
Na ₃ PO ₄	12,16	50	199,92
Na ₂ HPO ₄	9,18	25	45,44
		50	64,39
NaF	10,17	25	52,13
		50	331,85

В работах [72 – 74] авторы показали увеличение прочности искусственного камня после предварительной механоактивации и добавлении щелочного компонента. Установлено увеличение прочностных свойств при добавлении доменного шлака. Также проведена оценка влияния концентрации щелочного раствора. Высокое, порядка 10 %

Na₂O, содержание активатора обуславливает формирование в смеси с преобладающим содержанием золы-уноса образцов более высокой прочности. Однако в растворах с большой долей доменного шлака в своем составе наблюдается неблагоприятное влияние активатора на прочность материала. Также обнаружено, что концентрация раствора 7 % более выгодна с точки зрения уменьшения времени схватывания по сравнению с 10 % масс.

1.6.2 Исследование и подбор оптимальных рецептур

Исследования прочностных свойств вяжущих, полученных на основе доменного шлака и золы-уноса в различных соотношениях представлены в работах [75 – 76]. Данные композиции применялись отдельно и в составе бетона совместно с цементом. В рассматриваемых работах изменялись количество шлака и золы-уноса, а также количество щелочного компонента. В качестве щелочного компонента был использован силикат натрия. Было установлено, что модуль силиката натрия, характеризующий отношение содержания оксида кремния к оксиду натрия, оказывает значительное влияние на прочностные свойства искусственного камня, оптимальные результаты демонстрируются при модуле $M = 1,5 - 2$. Также, в случае наличия значительно количества золы-уноса в составе вяжущего, влияние оказывает концентрация щелочного компонента, что объясняется присутствием оксида кремния. Результаты исследования показаны на рисунке 1.4.

Проведенные исследования демонстрируют, что на свойства рассматриваемых составов сильное влияние оказывает модуль силиката натрия, который обуславливает увеличение такого показателя, как прочность на сжатие. Например, материал, изготовленный исключительно из золы-уноса, обладает прочностью 25 МПа. При этом образцы, приготовленные из доменного шлака, демонстрирует в несколько раз более высокую прочность – порядка 80 – 85 МПа. Одновременно с этим для гидратации доменного шлака необходима умеренная щёлочность, в то время как для получения продуктов гидратации золы-уноса требуется сильнощелочная среда.

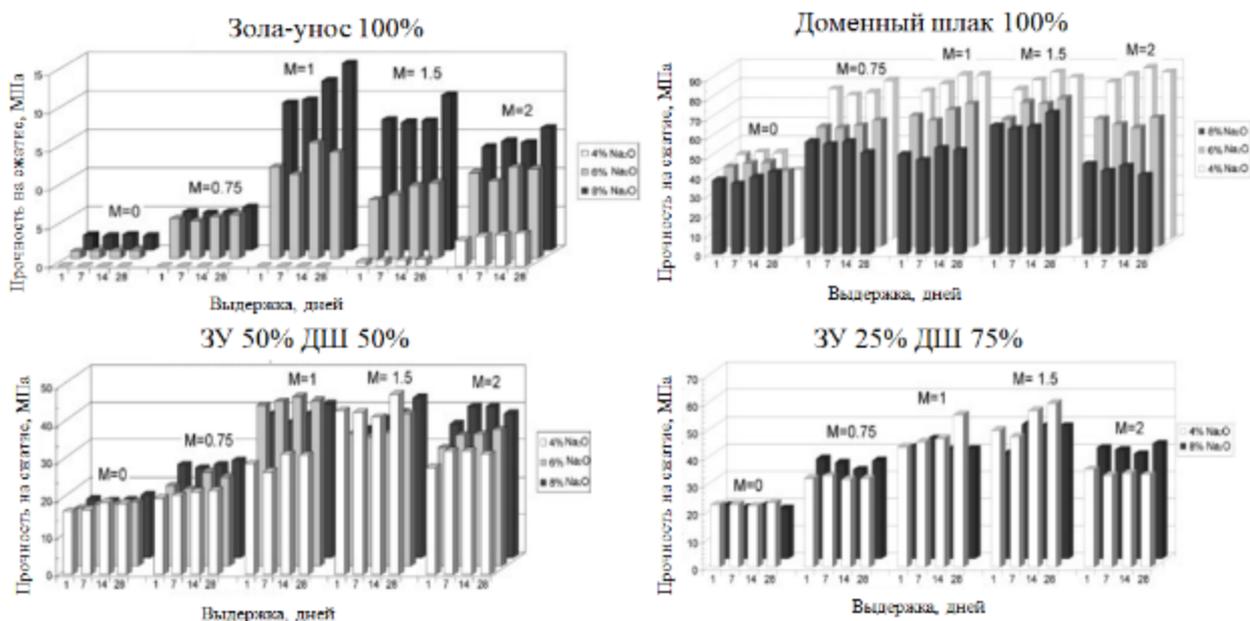


Рисунок 1.4 – Результаты определения влияния различных факторов на прочность шлакощелочного вяжущего

Рассмотрена возможность замены гранулированного шлака в составе бетонов на золу-уноса в соответствии с рецептурами, приведенными в таблице 1.5. В этих материалах шлак используется в качестве заполнителя. Было установлено [76], что при снижении содержания золы-уноса в бетонах путем пропорциональной ее замены на гранулированный шлак прочность на сжатие материала уменьшалась. Значения прочности бетона более 30 МПа были получены при замещении на шлак 75 % содержания золы-уноса.

Таблица 1.5 – Составы исследуемых смесей

Содержание пылевидной золы-уноса и доменного шлака, весовых долей, %	% Na ₂ O относительно веса смеси	Силикатный модуль, М
100 – 0	4	0,00
	6	
	8	
75 – 25	4	0,75
	6	
	8	
50 – 50	4	1,00
	6	
	8	
25 – 75	4	1,50
	6	
	8	
0 – 100	4	2,00
	6	
	8	

В работе [77] для определения оптимального состава был использован метод факториального проектирования. В результате проведенных вычислений показано, что оптимальное количество гранулированного доменного шлака составляет 70 %, содержание золы-уноса – 18 %, щелочного активатора – 12 %. Предложенная композиция демонстрирует на 28 сутки прочность на сжатие, составляющую 48,3 МПа. Также было установлено, что на механическую прочность значительное влияние оказывает отношение масс шлака и золы-уноса в цементирующем материале. Кроме того, оптимальное содержание золы-уноса может обеспечить уменьшение стоимости образца без потери уровня механических свойств.

В аналогичном исследовании [78] проводился факторный анализ смесей, составленных из доменного шлака, золы-уноса и гидроксида натрия. Было установлено, что наибольший предел прочности, составляющий 59 МПа, достигается при содержании шлака 50 %, золы-уноса 50 % и добавлении 10 М раствора гидроксида натрия.

1.6.3 Анализ влияния температуры на процессы гидратации

При комбинировании золы-уноса и цементной пыли [79] в пропорции 50/50 отмечается снижение показателя предела прочности при сжатии с 41 до 27 МПа. Добавление щелочного компонента не позволяет повысить прочностные свойства образцов, при этом прочность образцов с 2 % NaOH выше по сравнению с 5 % NaOH. Результаты исследования набора прочности образцов представлены на рисунке 1.5.

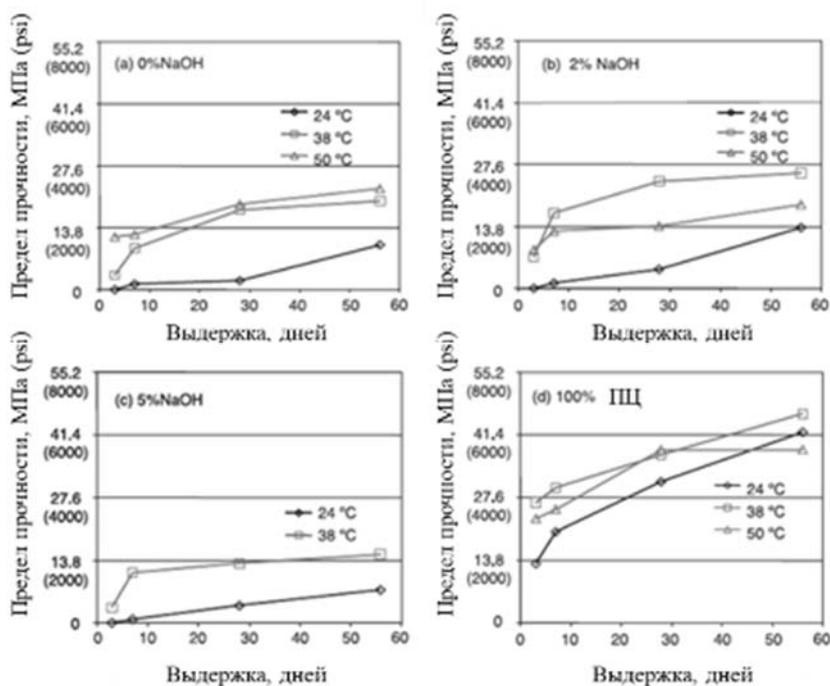


Рисунок 1.5 – График набора прочности образцов при различном количестве NaOH

В работе [80] проводится анализ влияния температуры твердения на конечную прочность искусственных камней, состоящих на 50 % из шлака и 50 % золы-уноса, а также щелочной добавки NaOH (10 М). При изготовлении образцов выдерживалось соотношение вода/твёрдое вещество 0,35. Твердение образцов производилось при температурах 22 и 65 °С. В таблице 1.6. представлены результаты исследования.

Таблица 1.6. Результаты определения прочностных свойств

Выдержка, сутки	Прочность при 22 °С (МПа)		Прочность при 65 °С (МПа)	
	на изгиб	на сжатие	на изгиб	на сжатие
7	6,3 ± 0,40	31,9 ± 1,60	5,3 ± 0,30	30,0 ± 1,90
28	13,5 ± 1,20	63,5 ± 1,20	4,4 ± 0,79	53,3 ± 0,30

В ходе исследования было установлено, что повышение температуры гидратации не оказывает положительного влияния на прочностные свойства образцов.

1.6.4 Определение теплоты гидратации

В исследовании [81] проведен анализ тепловыделения при гидратации композитного связующего, составленного из шлака, кварцевого порошка или золы-уноса. В работе изучалась степень реакции каждого компонента смеси. Зависимости тепла гидратации от времени и расшифровка состава смесей показаны на рисунке 1.6.

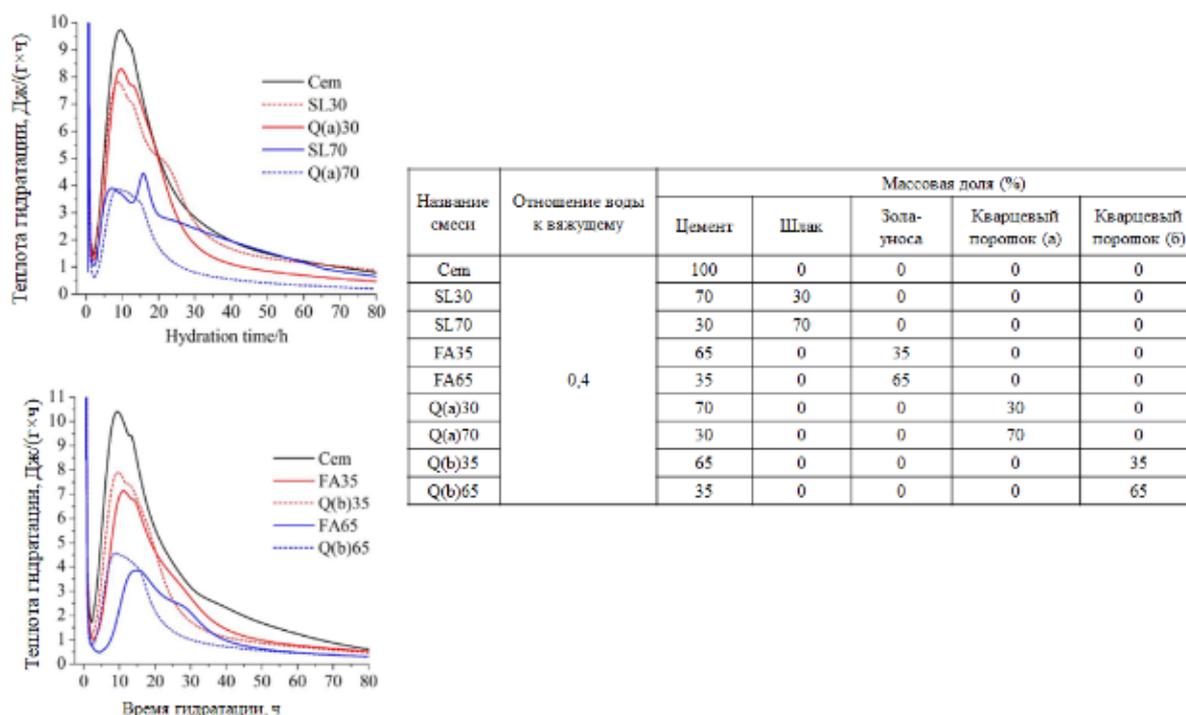


Рисунок 1.6 – Кривые тепловыделения и составы исследуемых образцов

Как видно из представленных результатов, значение удельной теплоты гидратации шлака выше по сравнению с золой-уноса, что может быть объяснено более высокой активностью шлака.

1.6.5 Определение эффективности применения шлако-зольных вяжущих в составе бетонов

В работе [82] приводятся данные по определению прочностных свойств растворов, в состав которых входит 1 часть минерального вяжущего и 3 части речного песка, а также комбинированная щелочная добавка. В качестве щелочной добавки, как наиболее действенная [83], была выбрана комбинация жидкого стекла и гидроксида натрия. Минеральным вяжущим являлась смесь золы-уноса и гранулированного доменного шлака. Полученные составы и результаты определенного предела прочности приведены в таблице 1.7. Введение щелочной добавки позволило получить прочность раствора более 100 МПа, в то время как прочности состава с цементом составляет 20 МПа.

Таблица 1.7 – Составы смесей портландцемента и шлака с золой-уноса, активированных щёлочью

Вода, кг/м ³	Щ, кг/м ³	Зола-уноса, кг/м ³	Гранулированный доменный шлак, кг/м ³	Речной песок, кг/м ³	Na ₂ SiO ₃ , кг/м ³	NaOH, (г/м ³)	Предел прочности при сжатии на 28 сутки, МПа
264,0	528,0	–	–	1453,0	–	–	22
178,3	–	528,0	–		72,3	13,4	19
178,3	–	369,6	158,4		72,3	13,4	30
178,3	–	264,0	264,0		72,3	13,4	90
178,3	–	158,4	369,6		72,3	13,4	65
Вода, кг/м ³	Цемент, кг/м ³	Зола-уноса, кг/м ³	Гранулированный доменный шлак, г/м ³	Речной песок, кг/м ³	Na ₂ SiO ₃ , кг/м ³	NaOH, кг/м ³	–
178,3	–	–	528,0	1453,0	72,3	13,4	22
135,4	–	550,0	–		108,5	20,1	22
135,4	–	385,0	165,0		108,5	20,1	61
135,4	–	275,0	275,0		108,5	20,1	110
135,4	–	165,0	385,0		108,5	20,1	101
135,4	–	–	550,0		108,5	20,1	92

1.6.6 Определение функциональных свойств бетонов на основе шлако-золевых вяжущих

В работах [84 – 89] проводится исследование функциональных свойств минеральных вяжущих на основе зол-уноса и шлаков. Отмечена повышенная остаточная прочность растворов на основе зол-уноса с добавлением щелочного компонента по сравнению с традиционной системой на основе золы-уноса при термической обработке при температурах 200, 400, 600, 800 и 1000 °С. Данный эффект объясняется значительно более низким содержанием $\text{Ca}(\text{OH})_2$, имеющим низкую температуру разложения, в составе золосодержащих образцов. Также отмечается значительно более высокое сопротивление данных составов воздействию кислот и растворов солей по сравнению с цементами, что достигается снижением содержания гидроксида кальция, вступающего в реакции с различными растворами солей. Наличие устойчивости к растворам солей позволяет повысить долговечность железобетонных конструкций, при изготовлении которых применяется вяжущее на основе смесей шлаков и зол-уноса.

К важным факторам в данном вопросе относятся уменьшение скорости диффундирования в бетон Cl^- -ионов и повышение концентрации хлорида с точки зрения хлоридной коррозии. Учет данных факторов и их оптимизация позволяют бетонным конструкциям иметь более продолжительный срок службы и не корродировать в агрессивных природных средах.

В исследовании [90] проводился анализ нескольких типов активированных щёлочью зол-уноса и шлака, как материалов, пригодных для изготовления бетона. Также в работе проведен анализ наличия радиоактивных изотопов Th, Ra и K. В ходе исследования было установлено, что анализируемые бетонные смеси на основе названных компонентов пригодны для безопасной эксплуатации с радиологической точки зрения при достижении требуемых показателей прочности. Кроме того, показано, что введение 50 % золы-уноса в состав при добавлении щелочного компонента позволяет повысить прочностные свойства бетонов, что говорит о возможности применения данного материала в составе щелочных вяжущих.

1.7 Система шлак-цемент

Вопросами возможности применения доменных шлаков в составе минеральных вяжущих и бетонов без дополнительных химически активных компонентов [91-96] занимаются в связи с необходимостью придания устойчивости конечного материала к

различным солевым растворам при сохранении прочностных свойств и минимальных экономических затратах [97 – 101].

1.7.1 Влияние дисперсности и удельной поверхности гидравлические свойства шлаков

Наиболее важным фактором эффективной замены части состава цемента доменным шлаком является правильный подбор компонентов и измельчение компонентов. В работах [102 – 105] проводится анализ совмещения предварительно измельченных во фрикционной мельнице шлака и клинкера. Время помола, как видно на рисунке 1.7 (а), позволяет существенно понизить размер частиц, однако с определенного момента отмечается высокий рост дзета-потенциала, характеризующий способность системы находится в коллоидном состоянии. Кроме того, на дифрактограмме на рисунке 1.7 (б) показаны фазы, образующиеся при гидратации шлака различной дисперсности. Более высокая дисперсность позволяет получать в конечном материале фазы гидратированных соединений с более выраженными рефлексамми.

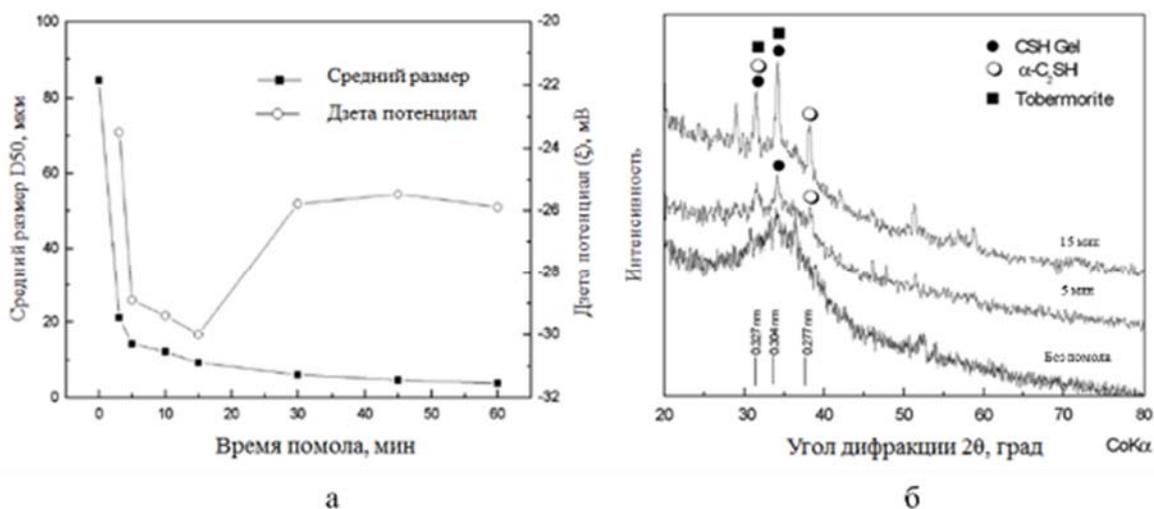


Рисунок 1.7 – Зависимость среднего размера и дзета потенциала частиц от времени помола (а) и дифрактограммы гидратированного шлака при различном времени помола после выдержки 28 суток (б) [102]

Исследование прочностных свойств образцов показали, что возможно замещение шлаком до 85 % клинкера, при этом конечный материал демонстрирует показатели, не уступающие коммерческим продуктам. Наиболее существенным недостатком образцов является отсутствие требуемой прочности на ранних сроках твердения.

Анализ влияния дисперсности шлака на проявление гидравлической активности при добавлении к цементу проведен в работе [106]. Для помола шлака была применена шаровая мельница, время помола составляло 1, 3, 6 и 9 часов. Количество шлака в составе конечных образцов составляло 45 %. В ходе исследования было установлено, что в процессе помола возможно достигнуть величины удельной поверхности 1,8 м²/г. При данном значении наблюдаются наиболее высокие показатели предела прочности. В таблице 1.8 приведены результаты данного исследования.

Таблица 1.8 – Результаты определения показателя прочности на сжатие

Образец	Длительность помола, ч	S _{уд} , м ² /г	Прочность на сжатие, МПа		
			7 суток	28 суток	120 суток
СЕМ I 000	СЕМ I 52.5	–	52	55	57
РНЕВМ1Н	1	1,5	47	54	60
РНЕВМ3Н	3	1,8	52	57	63
РНЕВМ6Н	6	1,5	54	59	62
РНЕВМ9Н	9	1,4	53	55	56

Вопрос исследования влияния величины удельной поверхности молотого гранулированного шлака был также изучен в работах [107 – 112]. Наиболее значимым результатом проведенных исследований является выявление экстремума на кривой зависимости прочности конечного материала от значения удельной поверхности. Установлено, что имеется пороговое значение, которое отвечает наибольшему показателю прочности при замещении части цемента молотым доменным шлаком. Данный эффект может быть объяснен агрегированием мелких частиц в связи с возникновением электростатических сил притяжения.

Также важным фактором помимо дисперсности шлака является удельная поверхность цемента в составе минерального вяжущего [113]. Анализ вяжущего, состоящего из 50 % клинкера и 50 % шлака, компоненты которого имеют удельную поверхность от 3000 до 6000 см²/г. Составы смесей, предел прочности и зависимость удельной поверхности от времени помола представлены на рисунке 1.8.

Показано, что достигнуть наибольшей прочности удастся в случае применения клинкера с более высокой удельной поверхностью. Показатель удельной поверхности шлака компенсируется низкой активностью компонента. При это в работе [114] указывается, что без потери прочности возможна замена шлаком 15 % цемента.

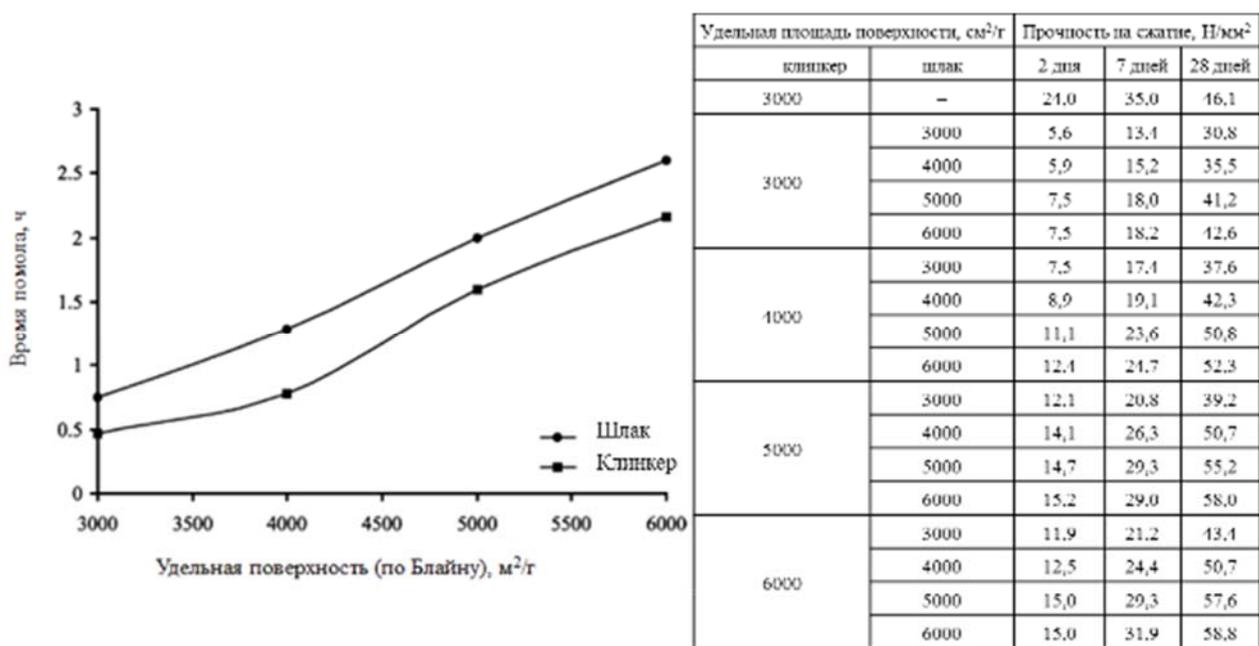


Рисунок 1.8 – График зависимости удельной поверхности от времени помола и результаты определения предела прочности образцов

1.7.2 Исследование влияния количества воды на процесс гидратации

Влияние количества воды на предел прочности при сжатии образцов искусственного камня на основе цемента с добавлением 50 и 70 % шлака исследовано в работе [115]. Отношение массы воды к массе минерального вяжущего составляло 0.30, 0.42, 0.55, определение прочности проводилось на 3, 7, 28 и 91 сутки. Кроме того, проводился анализ влияния добавления сульфата натрия в количестве 4 % от массы вяжущего. При увеличении доли шлака в составе вяжущего предел прочности образцов уменьшается, также показано, что предел прочности снижается при росте отношения количества воды к количеству связующего.

При оценке влияния водоцементного отношения на прочность бетона было установлено, что повышение количества воды при затворении на 20 % понижает конечный предел прочности на сжатие на 15 – 30 % [116].

Также отмечается, что при уменьшении отношения количества воды к шлакощелочному вяжущему с 0,5 до 0,3 уменьшает степень образования гидросиликатов кальция, которые отвечают за прочностные свойства материала [117].

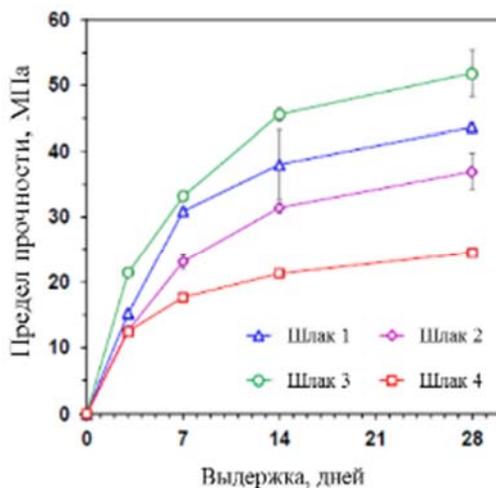
Для вяжущих на основе шлаков справедлив ряд закономерностей, определенных для цементов. На рисунке 1.9 показана зависимость прочности бетонов от водоцементного отношения [118]. На данной зависимости показано, что, с увеличением количества воды, прочностные свойства бетона снижаются, что объясняется образованием значительного количества пор в объеме образцов и понижением плотности конечного материала.



Рисунок 1.9 – Зависимость прочности бетонов f_b от водоцементного отношения

1.7.3 Влияние дополнительных компонентов на гидравлическую активность шлаковых вяжущих

В качестве компонента для повышения активности шлаков возможно добавление в состав вяжущего CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и MgO [119 – 123]. Добавление 10 % оксида кальция в состав четырех различных шлаков с сопоставимым химическим и различным фазовым составом приводит к проявлению гидравлической активности и набору прочности. Фазовый состав и кривые набора прочности приведены на рисунке 1.10. Наличие фазы гипса в составе материала позволяет получать вяжущее с наибольшим пределом прочности.



Шлак	CaSO_4 (anhydrite)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gypsum)	CaCO_3 (calcite)	Стекло
1	5,8	0,2	-	94,0
2	5,1	0,1	-	94,8
3	4,7	3,2	2,6	89,5
4	-	-	2,4	97,6

Рисунок 1.10 – Фазовый состав различных типов шлаков и кривые набора прочности при добавлении 10 % CaO

Также отмечается улучшение прочностных свойств бетона при добавлении гранулированного доменного шлака [124 – 126]. Для придания шлаку способности к набору прочности при добавлении к клинкеру и взаимодействии с водой могут также быть

использованы известняк и гипс. Авторами [127] был определен оптимальный состав, который включал в себя 61 % клинкера, 35 % шлака, 3 % гипса и 1 % известняка.

В работе [128] проведен анализ влияния известняка на прочность композиции, в состав которой входит цемент и шлак. Составы и результаты определения прочности показаны в таблице 1.9. Установлено, что известняк увеличивает прочность цемента на ранних стадиях. Благодаря прохождению реакции цементации шлак увеличивает прочность материала при длительном времени выдержки. Также показано, что трехкомпонентная система имеет неоспоримое преимущество перед чистыми портландцементами и двойными цементными смесями.

Таблица 1.9 – Составы смесей и прочности образцов при различных сроках выдержки

Состав раствора, массовых долей, %			Прочность на сжатие, МПа				
Цемент	Известняк	Шлак	1 сутки	3 суток	7 суток	28 суток	90 суток
100	–	–	8,3	20,1	31,3	45,1	46,8
90	10	–	9,6	26,3	32,1	45,0	44,5
80	20	–	7,2	23,0	29,9	43,5	41,9
90	–	10	7,5	25,1	32,5	40,8	44,3
80	–	20	6,5	21,5	27,8	39,5	47,2
65	–	35	5,4	17,7	26,0	40,9	50,9
80	10	10	9,7	22,1	33,1	42,4	47,3
70	10	20	9,6	21,0	32,1	42,2	44,2
55	10	35	8,8	21,2	31,0	42,6	47,9
70	20	10	6,4	18,2	30,0	38,1	42,7
60	20	20	5,9	16,3	27,8	43,4	50,6
45	20	35	4,3	13,4	24,1	38,8	42,2

Создание трехкомпонентных цементов, состоящих из доменного шлака и известнякового наполнителя пропорционального соотношения, позволит эффективно расходовать природные ресурсы, сократить образование побочных продуктов, в том числе газообразных выбросов, оптимизировать энергопотребление, причем без ущерба для потребительских свойств целевого продукта.

Актуальным является вопрос о применении щелочных добавок в составе композиций на основе цемента и шлака [129 – 133]. В работе указывается, что наиболее значимые показатели прочности удастся получить при использовании в качестве щелочной добавки гидроксида натрия совместно с силикатом натрия. Такие системы при количестве шлака 80 % позволяют достигнуть значения предела прочности, превышающего чистый цемент.

Результаты ряда исследований указывают на возможность введения фторогипса в состав композиций на основе цемента и шлака [134 – 138] для достижения более высоких

прочностных показателей. Фторогипс – отход сернокислотного производства плавиковой кислоты, является гипсовым вяжущим веществом. В предложенных рецептурах количество цемента не превышает 5 %, шлака 50 – 55 %, а фторогипса 40 – 45 %. Данный состав позволяет получать минеральное вяжущее с пределом прочности 60 – 80 МПа.

1.8 Вихревая электромагнитная гомогенизация

К применяемым в настоящее время устройствам помола и/или гомогенизации относятся в первую очередь барабанные и планетарные мельницы различных конфигураций. Однако эффективность данных агрегатов остается пока довольно низкой, поскольку только 2 – 20 % используемой в них энергии расходуется непосредственно на процесс измельчения. Остальная часть энергии тратится на преодоление сил трения шаров, переходит в тепло, звуковые колебания и вибрацию [139]. В данной работе предложен более энергоэффективный метод помола доменного гранулированного шлака по сравнению с используемыми в настоящее время технологиями. В роли данного метода выступает активация в аппарате вихревого слоя.

Вихревой слой электромагнитных частиц возникает при действии на них движущегося («бегущего») электромагнитного поля. В общем случае в качестве активатора (движущегося тела) выступают цилиндрические металлические тела [140].

Важнейшими характеристиками аппарата с движущимся вихревым слоем электромагнитных частиц являются скорость вращения, потенциальная энергия движущихся частиц, скорость и энергия их соударения при движении, а также энергия, передаваемая обрабатываемому материалу. Кроме этого, важными показателями являются коэффициент заполнения рабочей камеры аппарата и вероятного проскока обрабатываемых частиц.

Конструктивно аппарат с вихревым слоем представляет собой камеру, выполненную из немагнитного материала, в которую загружаются мелющие тела. Конструкция камеры может быть, как статической (периодической выгрузки), так и проходной. В данном случае будет рассмотрен вариант аппарата периодического действия, как наиболее простого конструктивно и позволяющего отработать основные технологические параметры процесса обработки без использования сложных устройств и привлечения усложненного математического аппарата для описания данной системы.

Вокруг камеры располагаются обмотки, обеспечивающие генерацию бегущего электромагнитного поля с требуемой частотой, а также обеспечивающие необходимый уровень магнитной индукции для реализации процесса движения активных мелющих тел.

В классической модели электродинамики можно свести силы, действующие на тело в электромагнитном поле, к силам, прилагаемым к электрическим зарядам этого тела. Преимущественное использование воздействия ударного типа на измельчаемый материал позволяет существенно повысить эффективность измельчения самых различных материалов [140].

1.9 Выводы по литературному обзору

Таким образом, доменные гранулированные шлаки и золы-уноса являются ценными техногенными отходами, которые обладают высоким потенциалом применения в качестве минеральных вяжущих материалов альтернативных портландцементу и отличаются более высокими эксплуатационными характеристиками.

Значительное количество публикаций посвящено рассмотрению системы шлак – зола-уноса. Показана возможность получения минеральных вяжущих, марочность которых позволяет достигнуть предела прочности на сжатие от 60 до 90 МПа. Приведены данные, демонстрирующие влияние наиболее перспективных активаторов твердения. Однако уделено внимание зависимости процессов фазообразования от количества применяемых щелочных добавок.

В работах, посвященных рассмотрению системы доменный гранулированный шлак – портландцемент, значительное внимание уделено исследованию влияния величины удельной поверхности и времени помола на конечный предел прочности. Однако не показаны предельно низкие значения размеров частиц вяжущего. Также не приводится анализ изменения фазового состава гидратированных продуктов при изменении количества компонентов смеси.

Показана кинетика набора прочности исследуемых систем, однако не приведены данные долгосрочного твердения вяжущих. В связи с чем актуальным является анализ показателей предела прочности при сжатии на 180 сутки твердения искусственных камней в нормальных условиях.

Исследованию влияния дополнительных компонентов и свойств бетонов на основе шлаков и зол-уноса посвящено значительное количество публикаций. При этом актуальными остаются вопросы установления закономерностей структуро- и фазообразования в системах на основе доменного шлака, подбора оптимальных соотношений компонентов с учетом их составов и выбор оптимальных способов измельчения и гомогенизации.

2 Материалы, методика получения и методы исследования

2.1 Исходные материалы

В данной работе исходными материалами для приготовления бесклинкерных вяжущих выступали два типа доменных гранулированных шлаков (далее ДГШ) с различных металлургических комбинатов – ПАО «Северсталь» (г. Череповец) и ОАО «НЛМК» (г. Липецк). Составы выбранных материалов являются схожими с доменными шлаками других металлургических предприятий РФ полного цикла, т.е. включающих доменное производство. Образцы исходных материалов представлены центральными лабораториями комбинатов. Усреднение проб шлаков осуществлялось непосредственно на предприятиях в соответствии с методиками, используемыми в соответствии с внутренними действующими регламентами.

Предприятия ПАО «Северсталь» и НЛМК применяют железорудное сырье, добытое в различных районах, что обуславливает незначительную разницу химических составов. ПАО «Северсталь» работает на рудах, поставляемых АО «Карельский Окамыш», добывающим сырье в Костомукшском месторождении, и «Олкон», добывающим сырье на Оленегорском железорудном месторождении. НЛМК, в свою очередь, работает на руде, поставляемой Стойленским горно-обогатительным комбинатом в Белгородской области.

В представленной работе в качестве добавки рассматривается зола-уноса Рефтинской ГРЭС, основным топливом для которой является Экибастузский уголь. Зола-уноса, иначе – летучая зола, является продуктом сгорания пылеобразного угля на тепловых электростанциях. В ходе сжигания в золу попадают частички расплавленного полевого шпата, а также кварца и глины. Жидкое вещество при уменьшении температуры затвердевает, образуя шлак и мелкие шарики летучей золы. Последние уносятся вместе с отходящим газовым потоком. В чистом виде зола впоследствии выделяется с помощью электрофильтров и циклонов.

Также в качестве одного из используемых компонентов выступал цемент марки ПЦ 500 Д0, не имеющий в своем составе минеральных добавок, оказывающих влияние на эксплуатационные, в том числе прочностные, характеристики.

Для проведения сравнительного анализа гранулированных шлаков двух предприятий проведены исследования химических и фазовых составов, гранулометрического состава и ряда других характеристик.

Также одним из компонентов для получения минеральных вяжущих на основе ДГШ выступала зола-уноса Рефтинской ГРЭС.

Топливо для работы Рэфтинской ГРЭС является экибастузский каменный уголь. Перед подачей в топку данный уголь размалывают до пылевидного состояния. Сжигание топлива происходит в интервале температур 1500 – 1600 °С, а в процессе чего с помощью электрофильтров осуществляется отбор золы из состава дымовых газов. С бункеров электрофильтров зола-уноса поступает в силосы.

2.2 Методы исследования исходных материалов, вяжущих материалов и искусственных камней

2.2.1 Электронная микроскопия

Для изучения дисперсности и морфологии образцов наиболее информативным является метод электронной микроскопии. В представленном исследовании использовался сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) марки «Tescan» «Vega 3SB», управление которым производится специальным компьютером с актуальным пакетом программ на основе Windows.

Данный СЭМ оснащен термокатодом, изготовленным из вольфрамовой нити. Прибор предназначен для проведения экспериментов в высоком вакууме. Микроскоп оснащен двумя детекторами – вторичных и отражённых электронов. СЭМ обладает высокими оптическими характеристиками, благодаря чему формируется качественное цифровое изображение без эффекта мерцания.

Для проведения исследования порошковый образец наносится на токопроводящий, обычно изготовленный из углерода, скотч, находящийся на предметном столике, который, в свою очередь, размещается в рабочей камере прибора. Затем осуществляется вакуумирование. Положение исследуемого образца в процессе эксперимента можно менять с помощью рукоятки или специальными командами на компьютере.

Определение элементного состава различных фракций получаемых материалов производилось с применением микрорентгеноспектрального анализа с помощью приставки Oxford Instruments INCA x-act.

2.2.2 Метод рентгеновской флюоресценции

Для определения элементного состава образцов шлака и портландцемента, находящихся в порошкообразном виде, в представленной работе использовался рентгенофлуоресцентный спектрометр (РФЛС) марки ARL 9900.

РФЛС предназначен для определения количественного элементного состава твёрдых и порошковых материалов различной природы – как металлических, так и неметаллических: керамика, огнеупоры, пластмассы, цемент.

Прибор предназначен для определения элементов в диапазоне от бора до урана. Мощность рентгеновской трубки с Rh-анодом составляет 3,6 кВт.

Измерение производится в стабильном вакууме, который поддерживается молекулярным насосом. Погрешность определения элементов от Be до U не превышает 1%.

Для исследования образцы шлаков и других компонентов были незначительно размолоты в лабораторной ступке Fritsch Pulverisette 2 в течение 10 мин для последующего прессования на подложке из борной кислоты.

2.2.3 Лазерный анализатор размеров частиц

Для определения распределения частиц по размерам в диссертационном исследовании использован прибор марки FRITSCHE Analysette 22 NanoTec.

Принцип измерения на данной установке основан на явлении лазерной дифракции. Разработанный математический аппарат, описывающий этот физический процесс, позволяет изучать частицы различного размера.

В приборе реализована следующая схема эксперимента. Лазерный луч проходит сквозь кювету с исследуемым материалом. Фоточувствительный детектор фиксирует интенсивность рассеянного излучения. Согласно физике дифракционных явлений, на некотором расстоянии от образца образуется ряд областей повышенной интенсивности в виде колец. При этом крупные частицы формируют близко расположенные, а маленькие – широкие кольца.

Для материалов, изученных в данной работе, математическая обработка осуществляется по теории Фраунгофера, главным достоинством которой является отсутствие необходимости предварительного знания каких-либо оптических свойств исследуемого образца.

Непосредственно перед проведением исследования порошковый материал гомогенизируется с помощью ультразвука в жидкости, в данной работе – в воде. Полученной суспензией заполняется специальный приёмник. Если количество образца достаточное, то подается видеосигнал, после чего можно приступать к проведению измерений. По совокупности экспериментальных данных автоматически строится график в координатах «доля частиц – размер».

Диапазон измерения прибора от 0,01 до 2000 мкм. Погрешность измерения не превышает 1%.

2.2.4 Анализ удельной поверхности

Определение величины удельной поверхности изучаемых образцов проводилось методом БЭТ, заключающемся в измерении значения низкотемпературной адсорбции азота на поверхности материала, на приборе Quantachrome instruments, Nova 1200e. Установка позволяет измерять удельные площади поверхности в интервале от 0,01 до более 2000 м²/г. Погрешность определения площади порядка 15 %.

Основной частью анализатора является газовая система, которая состоит из датчиков давления, ряда трубопроводов, вакуумной опции, баллона с азотом, выполняющим функцию газа-адсорбата, нескольких колб для размещения изучаемых порошков. Кроме того, установка оснащена печками для нагрева образцов.

Измерение удельной поверхности осуществляется в следующей последовательности. Для удаления газов и влаги, находящихся в адсорбированном виде на поверхности исследуемых порошков, необходима их предварительная дегазация. Для этого образцы, размещенные в кварцевой колбе, в течение 2 – 4 часов нагреваются и одновременно вакуумируются. После завершения этапа дегазации задаются необходимые параметры съёмки, и ёмкости с образцами устанавливаются в измерительное положение. При этом измерительные стаканы анализатора заполняются жидким газом N₂. Результатом исследования является кривая адсорбции и вычисленная по ней величина удельной поверхности.

2.2.5 Испытания на предел прочности на сжатие

В представленной работе прочностные свойства образцов исследовались на разрывной машине марки INSTRON 150LX.

Выбор данного типа установки для измерений определялся гибкостью и низкой погрешностью ее программного обеспечения. Также безусловным достоинством прибора является возможность одновременного прессования образца до или во время эксперимента, что дает возможность изучения прочностных свойств материалов при сжатии.

Прибор позволяет прикладывать усилие до 15 тонн, при этом линейная скорость деформирования составляет до 228 мм/мин. Эксперименты по измерению предела прочности на сжатие осуществлялся путем перемещения траверса со скоростью 1 мм/м.

2.2.6 Метод гелиевой пикнометрии

На гелиевом пикнометре марки Quantachromeinstruments Ultrapycnometer 1000 в работе исследовалась истинная плотность материалов, изготовленных из цементного камня. Пикнометр позволяет в автоматическом режиме определить значения объёма и плотности образцов. Путем изменения продолжительности эксперимента также определяется возможность регулирования погрешности измерения. При этом, чем продолжительнее время проведения измерения, тем ниже его погрешность.

Пикнометр оснащен ячейками трех типоразмеров: объемами 0,25; 1,8 и 4,5 см³. Для обеспечения минимальной погрешности исследования емкость необходимо заполнить материалом как можно полнее. Также важным моментом является отсутствие на поверхности частиц изучаемых порошков различных летучих соединений.

Принцип измерения данным пикнометром основан на законе Архимеда – объем твердого тела определяется на основе объема вытесненной жидкости. В качестве жидкости, в которую помещается исследуемое вещество, в данном случае применялся инертный газ – гелий. Выбор не обусловлен тем фактом, что этот газ обладает очень небольшим диаметром атома, которые могут диффундировать в весьма малые по размеру поры – порядка 25 нм.

Для проведения измерения ячейка с исследуемым порошком заранее известной массы размещается в рабочей камере пикнометра. Включается вакуумный насос и подача газа. После всех измерений производится расчет истинного объема материала и его истинная плотность.

2.2.7 Метод гидростатического взвешивания

Метод гидростатического взвешивания предназначен для измерения кажущейся плотности твёрдого тела. Принцип данного исследования заключается во взвешивании образца в двух средах – в воздухе и в дистиллированной воде. Как известно, при погружении материала в жидкость величина его веса изменяется на значение силы Архимеда. Последняя определяется по весу жидкости, вытесненной телом. Зная величину плотности жидкости, рассчитывается ее объем. Полученное значение и является искомым объемом изучаемого материала, при условии его полного погружения в жидкость.

При проведении эксперимента с пористым материалом необходимо предварительно определить его линейные размеры. Затем, с целью закрытия открытых пор, исследуемый

образец пропитывается каким-либо нерастворимом в воде веществом, например, расплавленным парафином.

Погрешность определения кажущейся плотности складывается из погрешности тех измерительных устройств, которые применяются для проведения эксперимента.

2.2.8 Метод рентгеновской дифракции

Изучение фазового состава исходных и полученных в ходе проведения работы образцов осуществлялось методом рентгеновской дифракции на приборе «Дифрей» (Россия). Экспериментальные кривые получены на хромовом излучении при комнатной температуре. Параметры съёмки на рентгеновской трубке: напряжение – 25 кВт, ток – 4 мА,

2.2.9 Термогравиметрический анализ

Определение термогравиметрических характеристик образцов было проведено с применением прибора SDT Q600. Чувствительность прибора $\pm 0,5$ ° по температуре и $\pm 0,01$ мкг [141]. Для проведения исследования количества гидратированной влаги кубический образец искусственного камня предварительно размалывался до получения порошковой пробы, после производился нагрев до 1000 °С со скоростью 15 °/мин.

2.2.10 Шаровая мельница

Для получения образца сравнения и демонстрации преимущества предложенного метода помола с применением вихревого электромагнитного гомогенизатора была использована шаровая лабораторная мельница МШЛ-1 (ГП «Строймаш»), внешний вид мельницы показан на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Шаровая лабораторная мельница МШЛ-1

Объем рабочего барабана мельницы составляет 6 л. Для получения образца молотого шлака массой 1 кг производился помол в течение 6 часов со скоростью 80 – 85 об/мин. Размольные тела представляли собой стальные шары диаметром 4 см и общей массой 9 кг [142 – 143.]. Мощность двигателя устройства составляет 0,55 кВт.

2.3 Методика получения образцов вяжущих и искусственных камней

При разработке технологической цепочки производства вяжущих из доменных шлаков был применен вихревой электромагнитный гомогенизатор ВЭГ–80 (ООО “НПП Интор”, г. Новочеркасск), потребляемая мощность которого не превышает 1,7 кВт. Данное устройство характеризуется более высокой энергоэффективностью по сравнению с планетарными и барабанными мельницами, что обуславливает большую производительность и экономичность процесса предварительной механической активации образцов.

Аппарат ВЭГ–80 состоит из электромагнитного индуктора, который расположен в металлическом охлаждаемом кожухе. В рабочей зоне индуктора находится ёмкость из нержавеющей стали, содержащая ферромагнитные тела небольшого размера. При наложении бегущего электромагнитного поля большой мощности данные ферромагнитные тела начинают интенсивно перемещаться. В итоге создается высокий уровень активации всех компонентов вещества, участвующих в процессе. Внешний вид установки показан на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2 – Вихревой электромагнитный гомогенизатор ВЭГ–80

Как показали предварительные эксперименты, самыми эффективными ферромагнитными элементами являются рабочие тела с геометрией цилиндра, у которых d – диаметр, L – длина. При этом величина L/d должна быть больше единицы. К единице объема вихревого слоя подводится мощность, величина которой достигает 10^3 кВт/м³. Данное значение выше на несколько порядков по сравнению с таким устройством, как вибромельница. Также установлено, что подводимая энергия концентрируется в локальных зонах, особенно в точках соударения частиц. В этих зонах удельная мощность может достигать очень больших величин. В результате в местах удара возникает возможность протекания невозможных или весьма ограниченных в обычных условиях физических и химических процессов. В частности, в твердых телах наблюдается искажение кристаллической решетки, активизируется реакционная способность многих веществ, фиксируется диссоциация ряда соединений и др.

В аппарате ВЭГ–80 при проведении исследований использовался реактор из нержавеющей стали. Данный материал является теплостойким, высокопрочным и, что очень важно, немагнитным для предотвращения экранирования рабочего магнитного поля. На рисунке 2.3 приведен внешний вид аппарата ВЭГ–80.



Рисунок 2.3 – Реактора аппарата ВЭГ–80

Внешний вид рабочих тел, используемых в ходе данного исследования, в аппарате ВЭГ–80, представлен на рисунке 2.4. Как видно из приведенной фотографии, рабочие тела имеют форму стержней диаметром 2 мм и длиной 20 мм, которые изготовлены из ферромагнитного материала – подшипниковой стали. Данные рабочие тела обладают высокими значениями твёрдости и износостойкости, что позволяет минимизировать загрязнение исследуемого материала в ходе его получения.



Рисунок 2.4 – Рабочие тела, используемые в аппарате аппарата ВЭГ–80

Синтез вяжущих материалов производился путем размолва ДГШ с применением ВЭГ–80. Для этого в реактор прибора одновременно помещались ферромагнитные стержни и исследуемый материал. Для определения оптимального соотношения между стержнями и шлаком, а также времени обработки проводились исследования, результаты которых представлены в главе 3.

Для изучения массивных образцов искусственного камня на основе ДГШ были приготовлены кубы с ребром 50 мм. Получение массивных образцов производилось путем затворения водой минерального вяжущего в таком количестве, чтобы выполнялось соотношение между влагой и шлаком, равное 0,22 – 0,25. После приготовления образцы

выдерживались в опалубке в течение суток, после чего извлекались и помещались в климатическую камеру с температурой 22 – 25 °С и относительной влажностью не менее 95 %. При данных условиях образцы выдерживались в течение 28 и 180 суток при комнатной температуре на воздухе, после чего определялся предел прочности при сжатии. Часть образцов проходила тепловлажностную обработку непосредственно после снятия опалубки. Суть обработки заключалась в пропаривании образцов при температуре 95 – 98 °С в течение 4 – 6 часов для ускоренного набора прочности, которая должна составлять от 70 до 90 % от наибольшей.

Оценка влияния различных добавок на прочностные свойства искусственного камня на основе ДГШ проводилась путем введения их в состав материала. Были получены образцы со щелочной добавкой, количество которой составляло 1 – 5 массовых долей, %. Параллельно с оценкой влияния концентрации добавки проводилось сравнение методов введения – непосредственно при размалывании доменного гранулированного шлака в ВЭГ–80 и при затворении вяжущего через раствор. Еще одним типом исследуемой добавки являлась зола-уноса. Ее количество в образцах составляло от 10 до 50 % масс. Для ускорения процесса гидратации в состав вяжущего с использованием золы-уноса так же вводилась щелочная добавка в количестве 5 массовых долей, %. Щелочная добавка вводилась двумя методами - при помоле в ВЭШ–80 и через раствор. Далее исследовалось минеральное вяжущее, состоящее из доменного гранулированного шлака и цемента марки М500. Количество цемента составляло от 10 до 50 массовых долей, %. Общее количество образцов искусственных камней и их составы приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Условия получения и обозначение образцов

Тип шлака	Тип добавки	Метод введения добавки	Наименование образца				
Доменный гранулированный шлак+щелочной компонент			Количество добавки, массовых долей, %				
			1	2	3	4	5
ПАО «Северсталь»	NaOH	Перемешивание в ВЭГ–80	Ч1 ^В	Ч2 ^В	Ч3 ^В	Ч4 ^В	Ч5 ^В
		Через раствор	Ч1 ^Р	Ч2 ^Р	Ч3 ^Р	Ч4 ^Р	Ч5 ^Р
ПАО НЛМК	NaOH	Перемешивание в ВЭГ–80	Л1 ^В	Л2 ^В	Л3 ^В	Л4 ^В	Л5 ^В
		Через раствор	Л1 ^Р	Л2 ^Р	Л3 ^Р	Л4 ^Р	Л5 ^Р
Доменный гранулированный шлак+зола-унос+щелочной компонент			Количество добавки, массовых долей, %				
			10	20	30	40	50

ПАО «Северсталь»	Зола-унос	Перемешивани е в ВЭГ–80	ЧЗУ10 ^В	ЧЗУ20 ^В	ЧЗУ30 ^В	ЧЗУ40 ^В	ЧЗУ50 ^В
	NaOH 5 массовых долей, %	Перемешивани е в ВЭГ–80					
	Зола-унос	Перемешивани е в ВЭГ–80	ЧЗУ10 ^Р	ЧЗУ20 ^Р	ЧЗУ30 ^Р	ЧЗУ40 ^Р	ЧЗУ50 ^Р
	NaOH 5 массовых долей, %	Через раствор					
ПАО НЛМК	Зола-унос	Перемешивани е в ВЭГ–80	ЛЗУ10 ^В	ЛЗУ20 ^В	ЛЗУ30 ^В	ЛЗУ40 ^В	ЛЗУ50 ^В
	NaOH 5 массовых долей, %	Перемешивани е в ВЭГ–80					
	Зола-унос	Перемешивани е в ВЭГ–80	ЛЗУ10 ^Р	ЛЗУ20 ^Р	ЛЗУ30 ^Р	ЛЗУ40 ^Р	ЛЗУ50 ^Р
	NaOH 5 массовых долей, %	Через раствор					
Доменный гранулированный шлак+цемент М500			Количество добавки, массовых долей, %				
			10	20	30	40	50
ПАО «Северсталь»	М500	Перемешивани е в ВЭГ–80	ЧПЦ10	ЧПЦ20	ЧПЦ30	ЧПЦ40	ЧПЦ50
ПАО НЛМК	М500	Перемешивани е в ВЭГ–80	ЛПЦ10	ЛПЦ20	ЛПЦ30	ЛПЦ40	ЛПЦ50

2.4 Краткие выводы по второй главе

Выбранные при написании данной работы приборы и методики позволяют с высокой точностью получить достоверные результаты, провести комплексное исследование исходных материалов, составов и полученных образцов.

3 Исследование исходных материалов и оптимизация процесса измельчения и гомогенизации

3.1 Доменный гранулированный шлак

3.1.1 Исследование химического состава

В процессе исследования установлено различие химического составов шлаков. В частности, в шлаке НЛМК содержание оксида кальция значительно выше по сравнению с материалом ПАО «Северсталь», что может быть объяснено применением различного сырья. Сравнительный анализ составов шлаков и типичного состава цемента марки М500, а также золы-уноса представлен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Химический состав доменных гранулированных шлаков

Вещество	Содержание в ДГШ ПАО «Северсталь», массовых долей, %	Содержание в ДГШ НЛМК, массовых долей, %	Содержание в золе-унос Рефтинской ГРЭС, массовых долей, %	Содержание в портландцементе марки М500, массовых долей, %
SiO ₂	37,28	28,83	60,94	20 – 23
CaO	37,41	52,13	2,10	60 – 75
MgO	12,30	7,61	0,64	2 – 4
Al ₂ O ₃	10,29	5,98	29,85	4 – 7
Na ₂ O	0,67	1,09	0,57	–
K ₂ O	0,53	0,31	0,57	–
TiO ₂	0,46	2,61	0,99	–
MnO	0,43	0,27	0,06	–
S	0,31	0,36	0,11	–
Fe ₂ O ₃	0,13	0,37	3,28	1 – 4
SrO	0,06	0,15	0,04	–
P ₂ O ₅	0,02	< 0,01	0,48	–
ZrO ₂	0,02	0,05	< 0,01	–
Co ₃ O ₄				–
V ₂ O ₅				–
Cr ₂ O ₃				–
Nd ₂ O ₃				–
WO ₃				–
Ta ₂ O ₅				–
Nb ₂ O ₅				–
Sc ₂ O ₃				–
Y ₂ O ₃				–
BaO				–
CuO				–
Cl				–

Составляющие гранулированных шлаков, идентифицированные при исследовании рентгенофлюоресцентным методом, вносят различный вклад при процессе гидратации, который определяется взаимодействием некоторых соединений с другими составляющими системы. Полученные значения составов позволяют оценить вяжущие свойства ДГШ для более точного прогнозирования их применения в составе конечного материала.

Оценка вяжущих свойств шлаков определяется по ряду показателей, таких как модуль основности, индекс активности, коэффициент основности и коэффициент качества.

Модуль основности показывает отношение количества основных оксидов к кислотным. Согласно приведенной в ГОСТ 3476-74 [144] формуле при значении $M_o > 1$ шлак считается основным, при $M_o < 1$ кислотным, при $M_o = 0$ – нейтральным. Отмечается, что основные шлаки в отличие от кислотных имеют склонность к силикатному распаду. Расчет модуля основности проводился по формуле (3.1).

$$M_o = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} \quad (3.1)$$

Индекс активности используется для сравнения гидравлических свойств шлаков. С увеличением индекса активности гидравлические свойства шлаков возрастают. Чем выше индекс активности, тем больше скорость набора прочности.

$$M_a = \frac{SiO_2}{Al_2O_3} \quad (3.2)$$

Коэффициент основности показывает отношение количества оксида кальция к оксиду кремния.

$$K_o = \frac{CaO}{SiO_2} \quad (3.3)$$

Коэффициент качества применяется для определения сорта доменного шлака и его пригодности для производства бесклинкерных вяжущих. Отмечается, что чем выше показатель, тем выше гидравлическая активность шлака. Нормы сортов основных шлаков в зависимости от концентраций оксидов, согласно ГОСТ 3476-74 [144], показаны в таблице 3.2.

При содержании оксида магния менее 10 массовых долей, %

$$K_k = \frac{CaO + Al_2O_3 + MgO}{SiO_2 + TiO_2} \quad (3.4)$$

При содержании оксида магния более 10 массовых долей, %

$$K_{K} = \frac{CaO + Al_2O_3 + 10}{SiO_2 + (MgO - 10)} \quad (3.5)$$

По результатам исследования химического состава доменных шлаков был проведен расчет показателей, определяющих гидравлические свойства представленных материалов. Данные, полученные при расчете, приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Сравнительный анализ показателей доменных шлаков

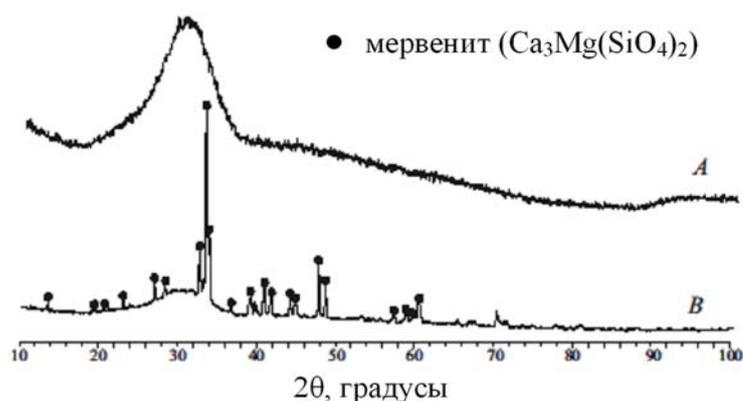
Показатель	Гранулированный шлак ПАО «Северсталь»	Гранулированный шлак НЛМК
Модуль основности	1,03	1,71
Индекс активности	3,63	4,81
Коэффициент качества	1,52	2,09
Сорт по ГОСТ 3476-74	2	3

По всем показателям, определяющим гидравлические свойства доменных шлаков, гранулированный шлак НЛМК имеет более высокие значения. Однако по ГОСТ 3476-74 [144] данный шлак относится к третьему сорту, так как количество оксида алюминия в его составе не удовлетворяет требованию (для первого сорта не менее 8 массовых долей, %, для второго сорта не менее 7,5 массовых долей, %).

3.1.2 Исследование фазового состава

Значительное количество оксида кремния в составе образцов, а также способ охлаждения (грануляция), создают предпосылки для образования аморфной фазы (стеклофазы). Дифрактограммы, полученные при исследовании исходных шлаков, представлены на рисунке 3.1.

Как видно из приведенных результатов анализа ДШГ ПАО «Северсталь» (рис.3.1 А), не наблюдаются дифракционные максимумы, образуемые кристаллическими фазами. Соответственно, образцы этих шлаков сформированы только аморфными компонентами.



А – ПАО «Северсталь», В – НЛМК
Рисунок 3.1 – Дифрактограммы ДГШ

На дифракционной кривой образца шлака комбината НЛМК (см. рисунок 3.1 (В)) обнаруживаются максимумы интенсивности фазы мервенита ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$), которая расположена в середине последовательности гидравлической активности веществ, присутствующих в доменных шлаках, и характеризуется низкими гидравлическими свойствами. Также можно видеть, что в данный материал содержит большое количество аморфных фаз.

Последовательность гидравлической активности веществ, которые могут находиться в доменных шлаках, представлена в таблице 3.3. Согласно показанным в таблице данным и проведенному анализу химического и фазового состава можно сделать вывод о высокой гидравлической активности как шлака ПАО «Северсталь», так и шлака НЛМК.

Таблица 3.3 – Ряд гидравлической активности различных соединений в металлургических шлаках

Активность гидравлическая	Соединения
Высокая	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – трехкальциевый силикат
	кальция алюмоферрит
	$\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$
	шлаковое стекло основное
	шлаковое стекло кислое
	$(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Al}, \text{Mg})[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_7]$
	$\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$
	$\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{SiO}_4]_2$
	монтчеллит
	силикаты и алюмосиликаты кальция
	псевдоластонит
	фаялит
Низкая	прочие соединения

На основании проведенных исследований химического и фазового составов шлаков предприятий ПАО «Северсталь» и НЛМК сделан вывод о возможности использования их в качестве компонентов минеральных вяжущих.

3.1.3 Исследование физических характеристик

Дополнительно было проведено исследование прочих свойств используемых материалов – влажность, плотность, угол откоса, исходный гранулометрический состав. Исследование данных свойств является важным для анализа влияния обработки с применением аппарата вихревого слоя.

Сравнительный анализ таких параметров, как влажность и насыпной вес, показал несущественное различие между шлаками двух предприятий. Результаты исследований приведены в таблице 3.4. Незначительное различие, не оказывающее существенного влияния на исследуемые свойства вяжущих на основе данного типа шлака в значениях влажности, может быть объяснено условиями хранения и транспортировки материала. Расхождение в показателях насыпного веса является следствием небольшого различия в гранулометрическом составе. Проведенные исследования гранулометрического состава подтверждают данное предположение.

Таблица 3.4 – Сравнительный анализ физических свойств шлаков ПАО «Северсталь» и НЛМК

Образцы	Влажность, %	Насыпной вес, кг/м ³	Угол естественного откоса, град.	Истинная плотность, г/см ³
ПАО «Северсталь»	0,5	1098	40	2,9
НЛМК	1,9	1056	40	2,9

При проведении исследования гранулометрического состава материалов был применен ситовый анализ. На рисунке 3.2 и в таблице 3.5 представлены результаты данных экспериментов. Оба представленных шлака состоят из стекловидных гранул с размером от 0,2 мм до 5 мм. Исследуемые образцы имеют схожий гранулометрический состав, небольшие различия обусловлены технологией грануляции доменных шлаков, которая применяется на предприятиях ПАО «Северсталь» и НЛМК.

Таблица 3.5 – Гранулометрический состав шлаков ПАО «Северсталь» и НЛМК

Образцы	Размер отверстий контрольных сит, мм	10	5	1	0,5	менее 0,5	всего
Шлак ПАО «Северсталь»	Полные остатки на ситах, массовых долей, %	0	0,9	50,7	38,9	9,5	100
Шлак НЛМК		0	0,5	50,5	37,4	11,6	100

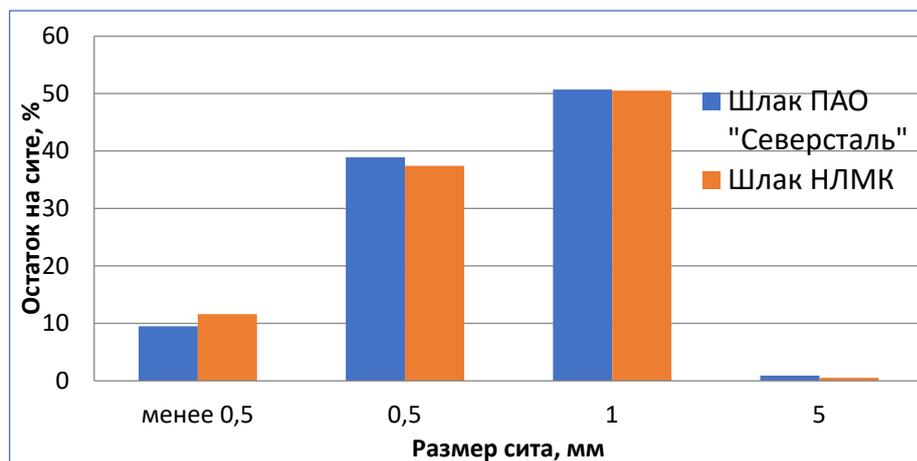


Рисунок 3.2 – Распределение по размерам частиц шлаков ПАО «Северсталь» и НЛМК

Проведенные исследования показывают значительное сходство исследованных характеристик у двух шлаков, что позволяет сделать предположение о схожести эффекта воздействия обработки в ВЭГ–80. Таким образом, работы по оптимизации процесса обработки с применением ВЭГ–80 проводились на ДГШ ПАО «Северсталь».

3.2 Портландцемент М500

В качестве одного из компонентов для изготовления вяжущих на основе ДГШ был использован портландцемент «Евроцемент М500 Д0». Выбранный материал не имеет в своем составе минеральных добавок, влияющих на прочностные свойства конечного объекта. Величина удельной поверхности портландцемента составляет 1,7 м²/г.

Как видно из СЭМ-микротографии «Евроцемента М500 Д0» (рисунке 3.3), частицы изучаемого образца представляют собой тела неправильной формы с линейными размерами в интервале 1 – 50 мкм.

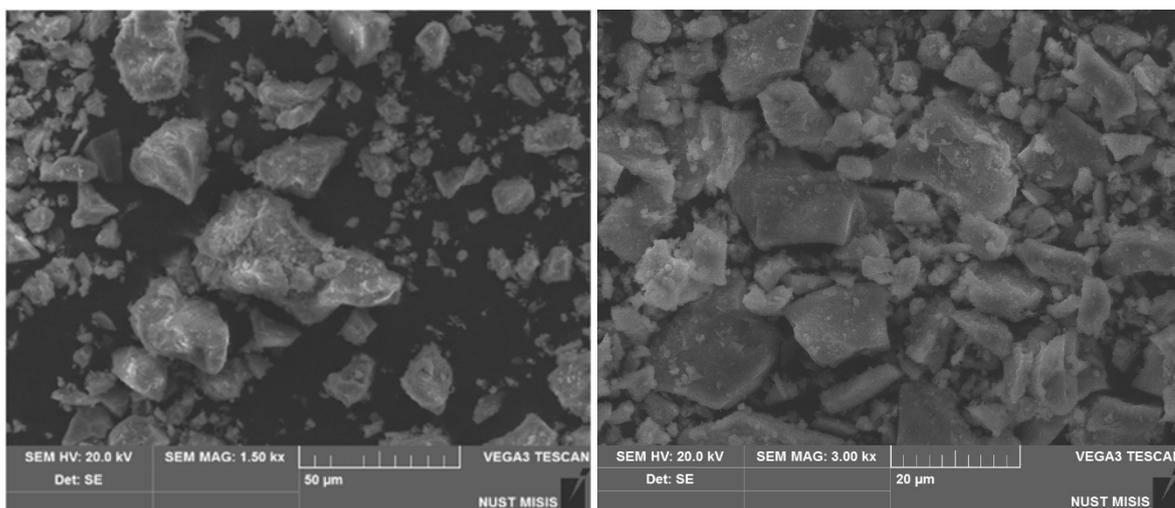


Рисунок 3.4 – Микрофотография портландцемента М500

Исследование распределения частиц по размерам, результат которого представлен на рисунке 3.5, показало наличие в порошке дисперсных тел с размерами от 0,1 до 80 мкм. На распределении по размерам присутствует небольшой максимум на значении 0,5 мкм, а также пик, соответствующий величине частиц 20 мкм. Средний размер дисперсных тел в порошке составляет 16 мкм.

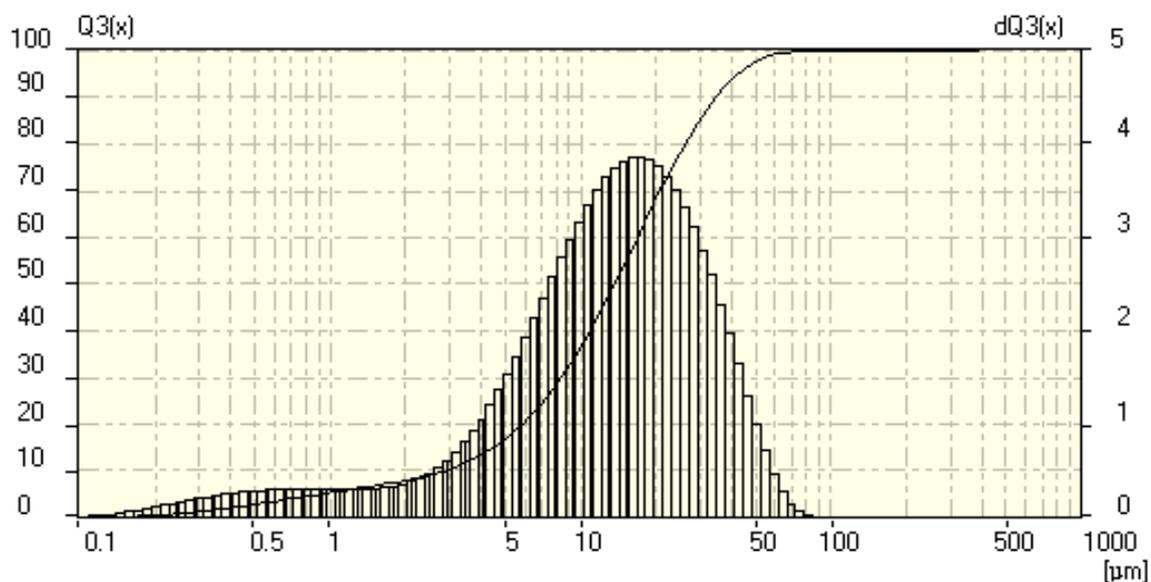


Рисунок 3.5 – Распределение по размерам частиц в образце цемента М500

Состава и прочие свойства «Евроцемента М500 Д0» соответствуют ГОСТ 10178-85 [145].

3.4 Зола-уноса Рефтинской ГРЭС

При исследовании фазового состава золы-уноса, дифрактограмма которой показана на рисунке 3.5, было установлено, что образец состоит, как представлено в таблице 3.6, из нескольких фаз – кварц, муллит и магнетит.

Таблица 3.6 – Состав образца золы-уноса, образующейся на Рефтинской гидроэлектростанции

Название соединения	Формула
Муллит	$Al_6Si_2O_{13}$
Кварц	SiO_2
Магнетит	$FeFe_2O_4$

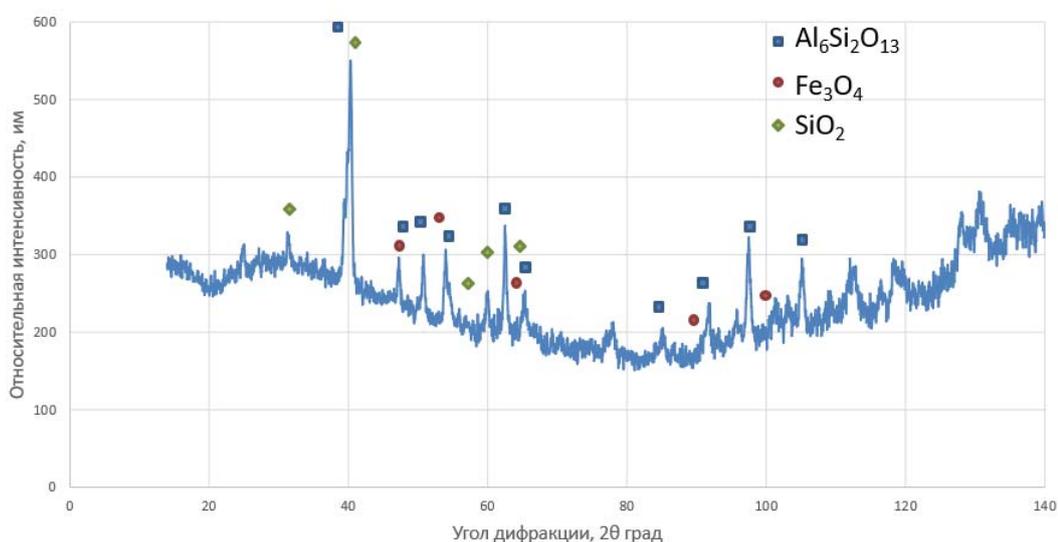


Рисунок 3.5 – Рентгеновская дифрактограмма золы-уноса Рефтинской ГРЭС

В таблице 3.7 приведено содержание основных соединений в образцах Рефтинской ГРЭС. Преимущественно зола-уноса состоит из оксидов кремния и алюминия, что предполагает возможность применения данного материала при приготовлении бетонов.

Таблица 3.7 – Состав и соединения, содержащиеся в золе-уноса

Химическая формула соединения	Количество, массовая доля, %
SiO_2	60,94
Al_2O_3	29,85
Fe_2O_3	3,28
CaO	2,10
TiO_2	0,99
MgO	0,65
K_2O	0,58

Na ₂ O	0,57
P ₂ O ₅	0,49
F	0,20
S	0,11
MnO	0,06
SrO	0,04
ZrO ₂	0,03
V ₂ O ₅	0,02
CeO ₂	0,01
Nd ₂ O ₃	0,01
CuO	≤ 0,01
La ₂ O ₃	
Cr ₂ O ₃	
ZnO	
Y ₂ O ₃	
Ga ₂ O ₃	

Для оценки ориентировочной пригодности применения золошлаковых отходов в качестве компонентов вяжущих материалов применяется расчет условного силикатного модуля.

$$n_y = \text{SiO}_2 / 1,77\text{Al}_2\text{O}_3 \quad (3.6)$$

Расчетное значение условного силикатного модуля не должно превышать 1,9, а для золы-уноса Рефтинской ГРЭС данный показатель составляет 1,2 [12].

Микроструктура золы-уноса показана на рисунке 3.6. Материал состоит из частиц различного размера и формы. Наблюдаются отдельные частицы сферической формы размером от 2 до 50 мкм.

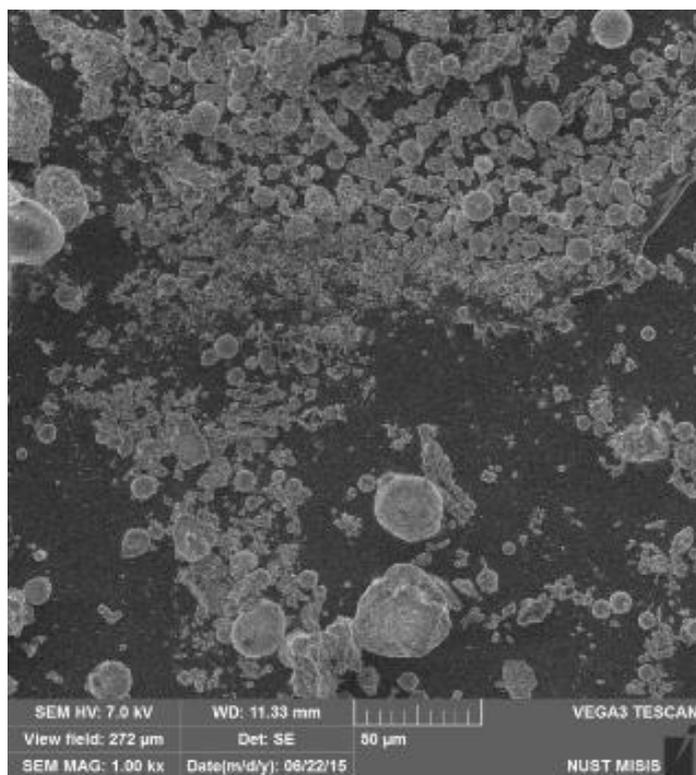


Рисунок 3.6 – Микрофотография образца золы-уноса

Результаты дополнительного исследования микрорентгеноспектральным методом, представлены на рисунке 3.7. Установлено, что представленная зола-уноса является неоднородной по составу и имеет области, которые обогащены различными химическими элементами. В составе крупных сферических частиц размером более 50 мкм имеются преимущественно Fe, O и Ca, а частицы менее 20 мкм состоят из O, Si и Al.



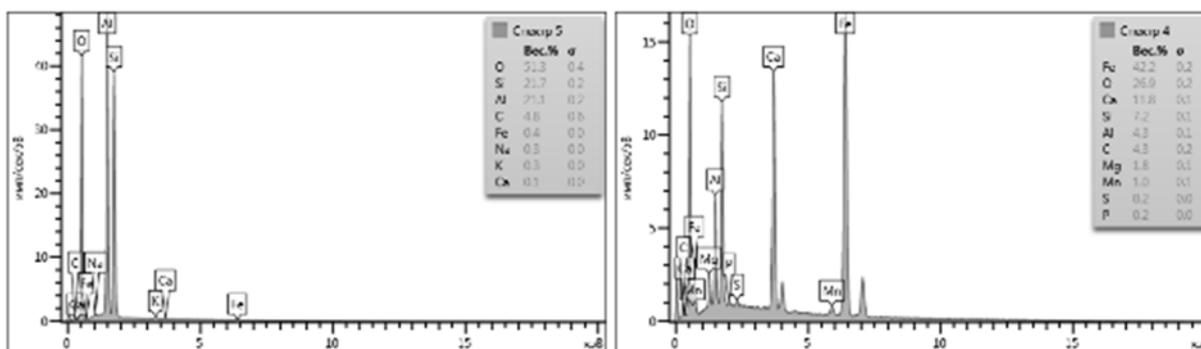


Рисунок 3.7 – Микрофотография и элементный состав золь-уноса Рефтинской ГРЭС

3.5 Выводы по разделу

Проведенные исследования химического состава шлака ПАО «Северсталь» и НЛМК показали, что данные материалы имеют различное содержание основных компонентов, отвечающих за проявление гидравлической способности, содержание оксида кальция в шлаке НЛМК – 52 %, а в шлаке ПАО «Северсталь» – 37 %, также отмечается различие по содержанию оксида кремния – 28 и 37 % соответственно.

Исследования фазового состава продемонстрировали отличия двух типов шлаков. Шлак ПАО «Северсталь» полностью состоит из аморфной фазы, представленной шлаковым стеклом, обладающей хорошими вяжущими свойствами. В свою очередь, шлак НЛМК является двухфазной системой, включающей мервенит и аморфную составляющую в виде шлакового стекла. Фаза мервенита также обладает вяжущими свойствами, но в меньшей степени, по сравнению со шлаковым стеклом.

По ГОСТ 3476-74 [144] рассчитаны гидравлические свойства исследуемых шлаков. Показано, что данные материалы обладают вяжущими свойствами. Отмечается, что рассчитанные теоретические показатели шлака НЛМК выше по сравнению со шлаком ПАО «Северсталь».

Данные, полученные в ходе исследования влажности, насыпного веса, плотности, угла откоса и гранулометрического состава, являются сопоставимыми для двух типов рассматриваемых шлаков, что позволяет предположить одинаковый механизм диспергирования при применении ВЭГ–80.

4 Оптимизация процесса обработки ВГШ с применением ВЭГ–80

В работе рассматривается более энергоэффективный метод помола ДГШ по сравнению с актуальными на данный момент технологиями шарового помола. В роли используемого метода выступает активация в аппарате вихревого слоя.

Вихревой слой электромагнитных частиц возникает при действии на них движущегося («бегущего») электромагнитного поля. В общем случае, в качестве активатора (движущегося тела) выступают цилиндрические металлические тела.

Важнейшими характеристиками аппарата с движущимся вихревым слоем электромагнитных частиц являются скорость вращения, потенциальная энергия движущихся частиц, скорость и энергия их соударения при движении, а также энергия, передаваемая обрабатываемому материалу. Кроме этого, важными показателями являются коэффициенты заполнения рабочей камеры аппарата и вероятного проскока обрабатываемых частиц.

Конструктивно аппарат с вихревым слоем представляет собой камеру, выполняемую из немагнитного материала, в которую загружаются мелющие тела. Конструкция камеры может быть как статической (периодической выгрузки), так и проходной. В данном случае будет рассмотрен вариант прибора периодического действия, как наиболее простого конструктивно и позволяющего отработать основные технологические параметры процесса обработки без использования сложных устройств и привлечения усложненного математического аппарата для описания данной системы.

Вокруг камеры располагаются обмотки, обеспечивающие генерацию бегущего электромагнитного поля с требуемой частотой, а также необходимый уровень магнитной индукции для реализации процесса движения активных мелющих тел.

В классической модели электродинамики можно свести силы, действующие на тело в электромагнитном поле, к силам, прилагаемым к электрическим зарядам этого тела.

В рамках настоящей модели рассматриваются ферромагнитные частицы, намагниченные до насыщения, поэтому их можно рассматривать как магнитные диполи (элементарные магниты) [140, 146].

В данном случае на магнитный диполь, находящийся во вращающемся электромагнитном поле с угловой скоростью ω и напряженностью H , действует пара сил, которая стремится повернуть магнитный диполь в направлении вектора внешнего электромагнитного поля.

Движение магнитных частиц в вихревой камере происходит только до достижения некоторого максимального уровня заполнения рабочей зоны. Как только данный предел

достигнут, одновременно все рабочие тела останавливаются, образуя массив «дисков», расположенных параллельно.

Для оценки и описания явления прекращения движения магнитных стержней введен так называемый «критический коэффициент» $K_{\text{крит}}$, характеризующий уровень заполнения вращающегося в камере слоя вещества [140]. Данный критерий представляет собой функцию нескольких переменных, а именно: отношения «длина/диаметр» и объема стержней, магнитной восприимчивости материала, из которого изготовлены мелющие тела, угловой скорости вращения напряженности наложенного магнитного поля, реологических параметров рабочей среды.

В первом приближении можно допустить, что:

$$K_{\text{крит}} = \frac{V_{\text{ч}}}{V_{\text{к}}} \quad (4.1)$$

где $V_{\text{ч}}$ – суммарный объем всех частиц, при котором они прекращают движение, см^3
 $V_{\text{к}}$ – внутренний объем рабочей камеры, находящийся в зоне действия внешнего вращающегося электромагнитного поля, см^3 .

В настоящее время значение «критического коэффициента» является эмпирической величиной, поскольку аналитическое определение данного коэффициента весьма проблематично из-за сложной зависимости вращения ферромагнитных тел при наложении магнитного поля и одновременными многочисленными соударениями друг с другом. В практической деятельности и в рамках представленной модели для магнитных стержней длиной 10 – 20 и диаметром 1,5 – 3 мм значение коэффициента $K_{\text{крит}}$ колеблется в интервале 0,02 – 0,05.

При взаимодействии немагнитной частицы с ферромагнитными телами, находящимися в вихревом слое, происходит интенсивное взаимодействие между ними, которое приводит к перемешиванию частиц или их разрушению.

Большая скорость движения в сочетании с переменными нагрузками и малой площадью поверхности контакта при соударении обеспечивает высокую энергонагруженность вихревого слоя.

Разрушение частицы может происходить за счет соударений двух типов:

- свободного удара частицы о ферромагнитный перемешивающий элемент.
- стесненного удара между двумя ферромагнитными элементами.

4.1 Расчет диапазона рабочих параметров ВЭГ–80

Для определения оптимальных технологических параметров аппарата вихревой электромагнитной гомогенизации были проведены расчеты количества стрежней, учитывая геометрические особенности реактора. Внешний вид, схемы установки вихревого слоя и отдельно его реактора, а также некоторые размеры данных устройств приведены на рисунках 4.1 и 4.2.

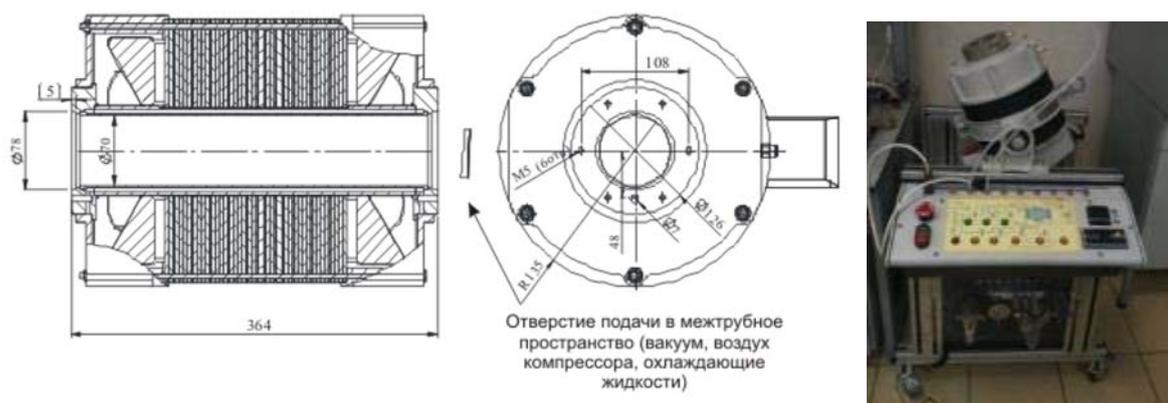


Рисунок 4.1 – Внешний вид, схема и геометрические размеры аппарата вихревого слоя

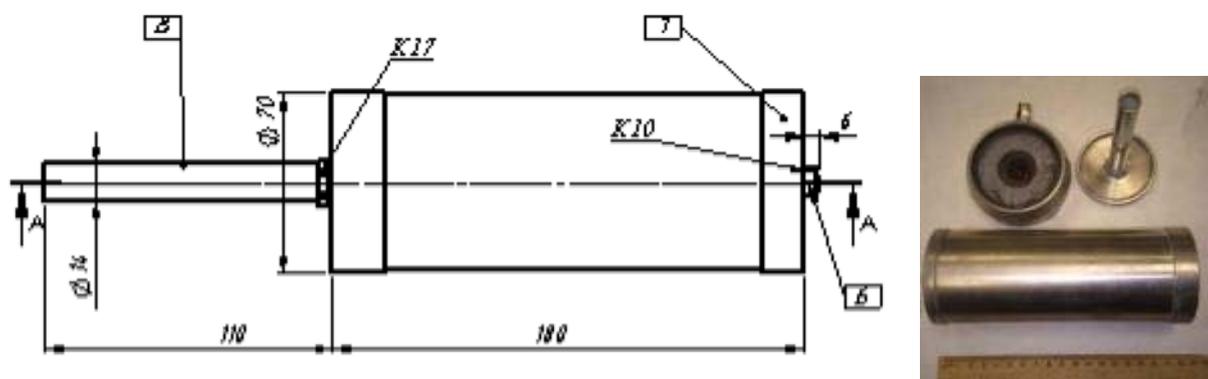


Рисунок 4.2 – Внешний вид, схема и геометрические размеры реактора

Размеры реактора, который применялся в настоящей работе лабораторных условиях: длина рабочей зоны 18 см, внутренний диаметр – 6.7 см. В данном приборе использовались цилиндры следующих размеров: диаметр – 2 мм, длина 20 мм, что соответствует описанным выше наиболее предпочтительным геометрическим параметрам.

Вычисление объемов цилиндров и рабочей камеры установки, необходимые для определения параметров проведения экспериментов на ВЭГ, проводится по следующим соотношениям:

$$V_{\text{реактора}} = \pi \cdot 18 \cdot 3,35^2 = 634 \text{ см}^3 \quad (4.2)$$

$$V_{\text{цилиндра}} = \pi \cdot 2 \cdot 0,1^2 = 0,0628 \text{ см}^3 \quad (4.3)$$

Учитывая, что коэффициент $K = 0,02 - 0,05$, следующим этапом определяется количество рабочих тел для нормального функционирования ВЭГ.

Если определить количество рабочих тел как x , то для его вычисления необходимо учесть соотношение (4.1);

$$x = K \cdot \frac{V_{\text{реактора}}}{V_{\text{цилиндра}}} \quad (4.4)$$

По результатам проведенного расчета построен график, отображающий зависимости количества рабочих тел от критического коэффициента (рисунок 4.3). Исходя из массы одного стержня, равной двум граммам, можно определить массу всех цилиндров, которая необходима для реализации оптимальных режимов функционирования аппарата ВЭГ–80 при получении образцов вяжущих.

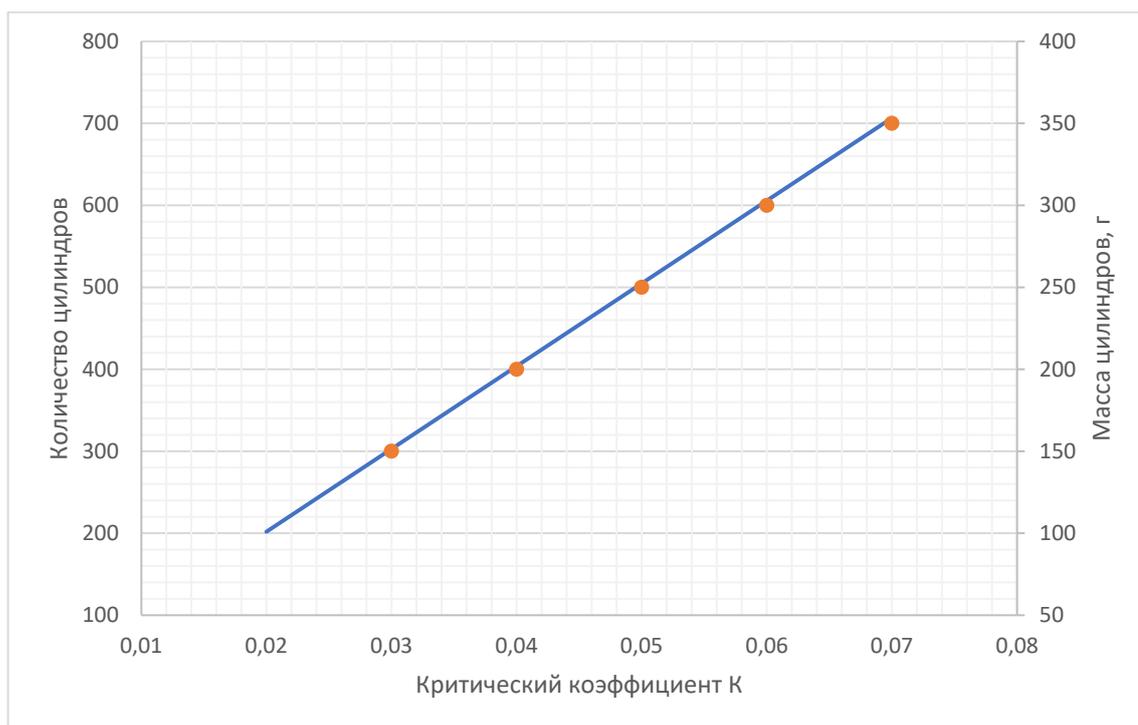


Рисунок 4.3 –Зависимости количества рабочих тел аппарата ВЭГ–80 от критического коэффициента

Необходимо отметить, что, согласно результатам предварительных экспериментов, при значениях критического коэффициента 0,03 и менее не наблюдается приемлемого уровня обработки образца. По всей видимости, в этом случае механическая активация происходит с небольшой скоростью. В обработанном материале присутствует большое число неразмолотых исходных частиц шлака. Этот результат обуславливает невозможность

использования малого количества рабочих тел для обеспечения процесса механической обработки с высокой интенсивностью.

На основе экспериментальных данных установлено, что исходные частицы гранулированного шлака не наблюдаются в продуктах помола при критическом коэффициенте $K \geq 0,03$.

Таким образом, оптимальное число рабочих тел можно определить в 300 – 700 штук. Учитывая, что средний вес стержня 0,5 г, то количество цилиндров составляет 150 – 350 г.

На основе полученных значений была составлена сетка экспериментальных образцов, приведенная в таблице 4.1, для определения оптимальных условий получения минеральных вяжущих на основе ДГШ.

Таблица 4.1 – Перечень образцов и условные обозначения

Время помола в ВЭГ, мин	Количество цилиндров в граммах на 100 г шлака				
	150	200	250	300	350
	Условное обозначение образца				
3	1:1,5 3 мин	1:2 3 мин	1:2,5 3 мин	1:3 3 мин	1:3,5 3 мин
5	1:1,5 5 мин	1:2 5 мин	1:2,5 5 мин	1:3 5 мин	1:3,5 5 мин
7	1:1,5 7 мин	1:2 7 мин	1:2,5 7 мин	1:3 7 мин	1:3,5 7 мин

Образцы, полученные для определения оптимальных параметров обработки, были исследованы с применением электронной микроскопии, лазерной дифракции и низкотемпературной адсорбции азота.

4.2 Исследование морфологии и микроструктуры

4.2.1 Исследование микроструктуры

На рисунке 4.4 приведены наиболее наглядные микрофотографии образцов, обработанных при различных параметрах работы ВЭГ–80 ДГШ. Полный перечень микрофотографий, в том числе с другими увеличениями, представлен в Приложении А.

Показанные изображения демонстрируют полноту воздействия обработки в ВЭГ–80. На всех представленных микрофотографиях имеются частицы неправильной, осколочной формы, образовавшиеся при соударении с размольными телами и стенками реактора. Отмечается, что, при соотношении между материалом и размольными телами, равным 1 : 1,5, при любом из представленных временном интервале образцы состоят из частиц, размер которых превышает 10 – 15 мкм. Увеличение времени обработки приводит к повышению количества частиц малого размера, однако в образце продолжают

присутствовать элементы с размером более 10 мкм. При соотношении 1 : 2.5 наблюдается значительное снижение размера частиц. Изменение времени обработки приводит к образованию частиц, размер которых меньше 10 мкм. Дальнейшее увеличение количества размольных тел до соотношения 1 : 3.5 оказывает воздействие на размер частиц в сторону незначительного увеличения.

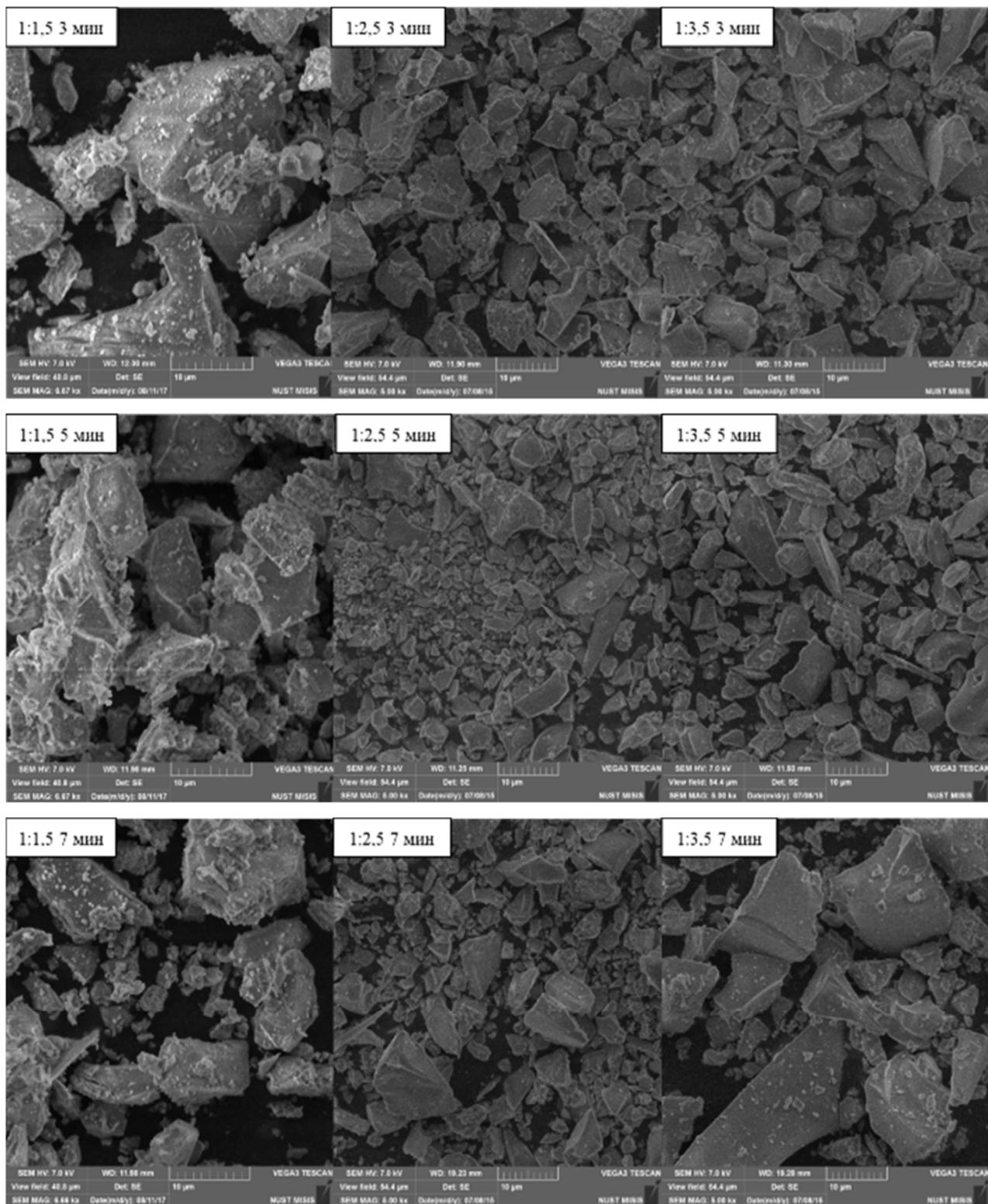


Рисунок 4.4 – Микрофотографии образцов ДГШ, полученных при различных условиях работы прибора ВЭГ–80

Проведенные исследования структуры образцов показывают, что обработка шлаков в ВЭГ позволяет получать материал, по структуре сопоставимый с коммерческими образцами цементов.

4.2.2 Исследование гранулометрического состава

Исследование гранулометрического состава образцов проводилось методом дифракции лазерного луча на анализаторе размера частиц Fritsch Analysette 22. Предварительно образцы были диспергированы в воде с применением ультразвуковой кавитации и добавлением ПАВ для предотвращения агрегации. Все результаты исследований скомбинированы по времени обработки и представлены на рисунке 4.5.

Распределение по размерам частиц гранулированного шлака после размола в течение 3,5 и 7 минут с различным отношением шлак: цилиндры приведены на рисунке 4.5. Все представленные распределения не являются нормальными и носят полимодальный характер. Как было отмечено ранее, количество цилиндров и время обработки в ВЭГ прямо влияют на гранулометрический состав шлака, что подтверждается анализом распределения частиц по размерам методом рассеяния лазерного луча.

С увеличением числа рабочих тел можно отметить снижение величины максимального диаметра частиц от 100 до 50 мкм, а затем его увеличение от 50 до 300 мкм. Это связано с затрудненным движением цилиндров в реакторе, что препятствует созданию необходимого количества соударений, приводящих к уменьшению размера частиц. Также отмечается, что максимум распределения смещается при увеличении количества стержней аналогично наибольшему размеру – от 30 до 15 мкм и от 15 до 90 мкм.

При увеличенном времени обработки, составляющем 5 минут, распределения по размерам существенно не меняются. Происходит незначительное сужение размерного диапазона и смещение среднего размера, определенного на основе полученного гранулометрического состава, в меньшую сторону.

Все распределения имеют полимодальный характер. В таблице 4.2 приведен средний размер частиц всех исследованных образцов.

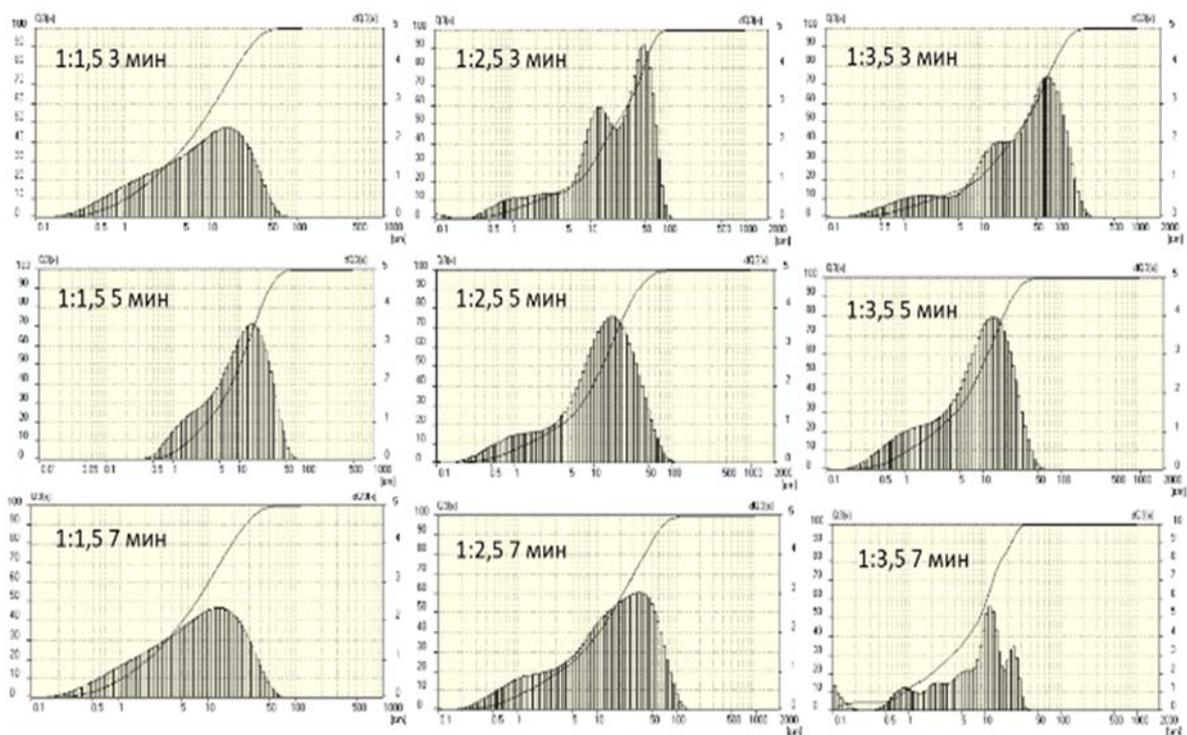


Рисунок 4.5 – Распределения по размеру частиц ДГШ, полученных при различных условиях работы прибора ВЭГ–80

Таблица 4.2 – Средние размеры частиц ДГШ после размола при различных условиях

Шлак : стержни	D _{ср} , мкм			
	3 мин	5 мин	7 мин	ПЦ М400
1 : 1	17	14	12	16
1 : 2	14	12	8	
1 : 2,5	27	16	9	
1 : 3	38	26	14	
1 : 3,5	47	29	22	

Более продолжительное время нахождения образца в реакторе не приводит к уменьшению размеров частиц в должной степени. В случае с соотношением 1 : 3,5 происходит агрегация материала, которая может быть связана с электростатическим зарядом частиц, находящихся внутри реакционной зоны прибора.

В качестве образца сравнения выступал гранулированный шлак ПАО «Северсталь», размолотый в течение 6 часов с применением мельницы МШЛ-1. На рисунке 4.6 отображено распределение по размерам частиц данного образца.

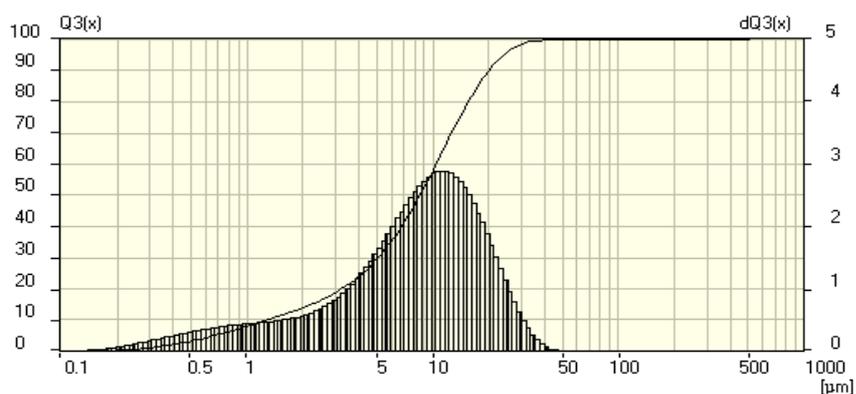


Рисунок 4.6 – Гистограмма распределения по размерам частиц ДГШ после помола в шаровой мельнице в течение 6 часов

Применение шаровой мельницы позволяет получать дисперсный порошок, характеризующийся средним размером морфологических составляющих порядка 12 мкм, что сопоставимо с образцами, которые были получены с применением ВЭГ-80. Однако отмечается, что применение ВЭГ-80 позволяет существенно снизить энергозатраты процесса и уменьшить общее время помола.

4.2.3 Исследование величины удельной поверхности

При исследовании величины удельной поверхности образцы были предварительно термообработаны на воздухе для удаления адсорбированных газов и влаги. Температура нагрева составляла 200 °С, продолжительность 4 часа. Результаты, полученные при исследовании, представлены в таблице 4.3. Погрешность применяемого метода составляет 10 %, полученные значения показывают сопоставимость величины удельной поверхности молотого гранулированного шлака с данным показателем портландцемента марки М400. Кроме того, величина удельной поверхности также, как и средний размер частиц, зависит от режима обработки. Наблюдается экстремум на значениях, при которых достигается наименьший средний размер частиц.

Таблица 4.3 – Удельная поверхность ДГШ после обработки в ВЭГ при различных режимах при массе шлака 100 г

Шлак : цилиндры	S _{уд} , м ² /г			ПЦ М400
	3 мин	5 мин	7 мин	
1 : 1,5	1,45	2,23	2,56	1,78
1 : 2	1,50	2,24	3,26	
1 : 2,5	1,45	2,25	2,6	
1 : 3	1,39	1,60	2,48	
1 : 3,5	0,61	1,37	1,91	

4.3 Выводы по разделу

В данном разделе работы показаны теоретические аспекты работы ВЭГ. Проведены расчеты теоретических значений параметров обработки доменного гранулированного шлака на основе математической модели, представленной в литературе, и параметров работы прибора. Установлены следующие значения соотношений обрабатываемый материал/цилиндры – 1 : 1.5, 1 : 2, 1 : 2.5, 1 : 3, 1 : 3.5. По рассчитанным значениям были приготовлены образцы обработанного гранулированного шлака. Проведено исследование морфологии полученных материалов, гранулометрического состава и величины удельной поверхности с применением растровой электронной микроскопии, лазерной дифракции и низкотемпературной адсорбции азота.

Показано, что применение ВЭГ для обработки доменного гранулированного шлака позволяет получать дисперсный порошок, характеризующийся средним диаметром частиц от 8 до 40 мкм. Ширина распределения гранулометрического состава зависит от варьирования таких параметров, как соотношение материал/цилиндры и время. Проведено сравнение полученных результатов с коммерчески доступным портландцементом марки М400, для которого значение данного параметра составило 16 мкм. Применение предложенного метода обработки гранулированного доменного шлака позволяет получать материал с сопоставимыми или превосходящими показателями среднего размера.

Отмечается, что зависимость изменения среднего размера частиц от условий обработки материалов носит экстремальный характер. При увеличении количества цилиндров в реакторе происходит уменьшение среднего размера частиц, а затем его рост.

Также установлено, что обработка в ВЭГ оказывает влияние на величину удельной поверхности исследуемого материала. При различных режимах обработки удается получить материал с величиной удельной поверхности от 0,61 до 3,26 м²/г.

5 Получение и исследование минеральных вяжущих материалов на основе ДГШ

5.1 Система шлак – щелочной компонент

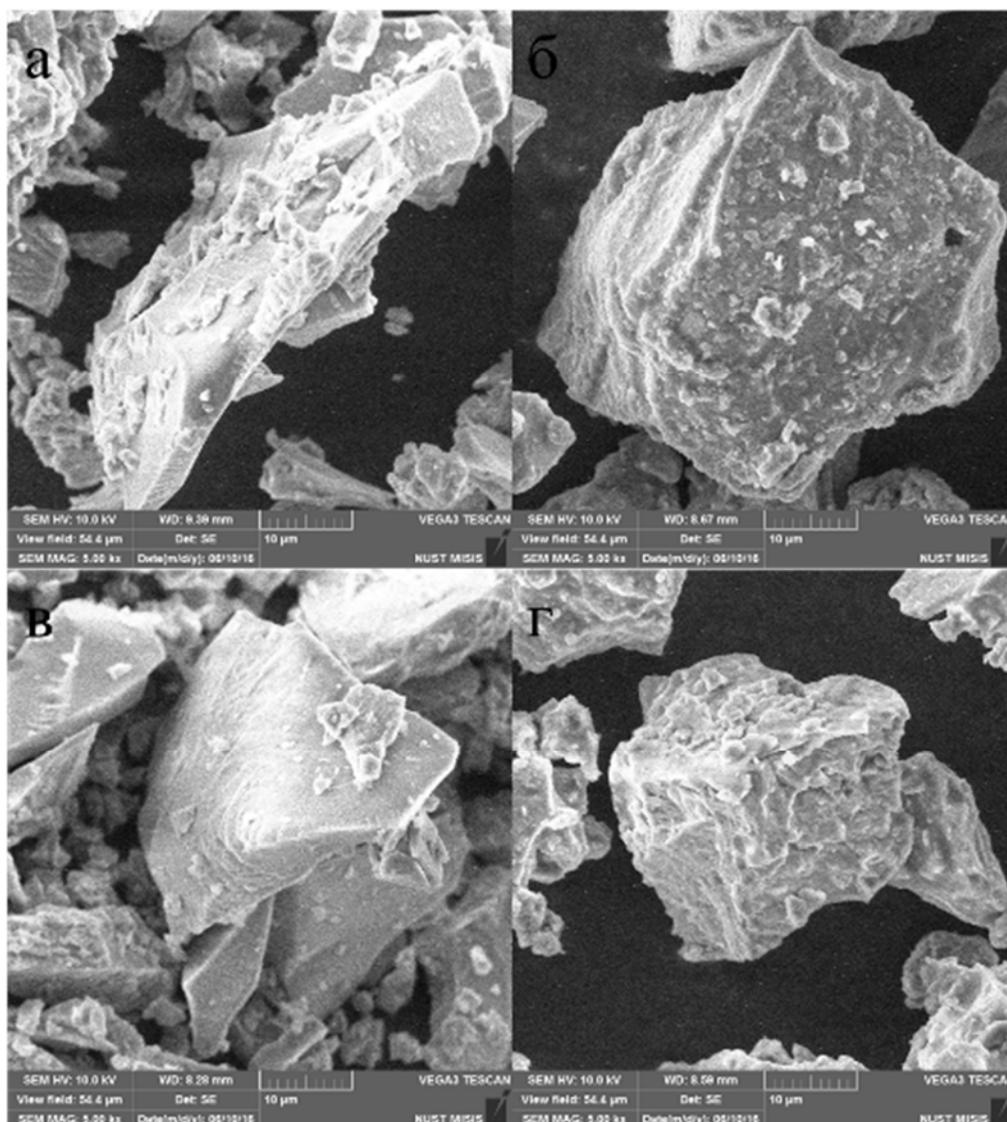
Для получения оптимальных показателей прочности искусственных камней на основе ДГШ требуется установление степени влияния количества и метода введения щелочной добавки – каустической соды (гидроксида натрия) NaOH. Это было реализовано путем получения массива образцов, согласно условиям, приведенным в таблице 5.1. Количество щелочной добавки изменялось от 1 до 5 массовых долей, %, а введение производилось путем совместного помола в ВЭГ–80 и через общую суспензию при получении массивных материалов.

Таблица 5.1 – Условия получения образцов системы шлак – щелочной компонент

Тип шлака	Тип добавки	Метод введения добавки	Наименование образца				
Доменный гранулированный шлак – щелочной компонент			Количество добавки, массовых долей, %				
			1	2	3	4	5
ПАО «Северсталь»	NaOH	Перемешивание в ВЭГ–80	Ч1 ^В	Ч2 ^В	Ч3 ^В	Ч4 ^В	Ч5 ^В
		Через раствор	Ч1 ^Р	Ч2 ^Р	Ч3 ^Р	Ч4 ^Р	Ч5 ^Р
ПАО НЛМК	NaOH	Перемешивание в ВЭГ–80	Л1 ^В	Л2 ^В	Л3 ^В	Л4 ^В	Л5 ^В
		Через раствор	Л1 ^Р	Л2 ^Р	Л3 ^Р	Л4 ^Р	Л5 ^Р

5.1.1 Исследование микроструктуры вяжущего на основе ДГШ

Исследование структуры вяжущих материалов на основе обработанных в ВЭГ–80 доменных гранулированных шлаков с добавлением щелочного компонента показало, что морфология поверхности частиц меняется при увеличении содержания добавки. Отмечается, что данный эффект присутствует у двух типов шлаков. Поверхность частиц, как можно видеть на рисунке 5.1, после присадки 1 % щелочи выглядит более гладкой по сравнению с развитой поверхностью образцов с большим содержанием добавки. Суммируя результаты, можно предположить, что щелочная добавка равномерно распределяется в обрабатываемом в ВЭГ образце, создавая подобие пленки на поверхности частиц.



А – Ч1^В, Б – Ч5^В, В – Л1^В, Г – Л5
 Рисунок 5.1 – Микроструктура ДГШ после обработки в ВЭГ–80

Для подтверждения наличия щелочной пленки на поверхности частиц шлака было проведено исследование с применением элементного анализа. Результаты исследования показаны на рисунке 5.2. Приведенные результаты картирования демонстрируют равномерность распределения натрия по площади образца.

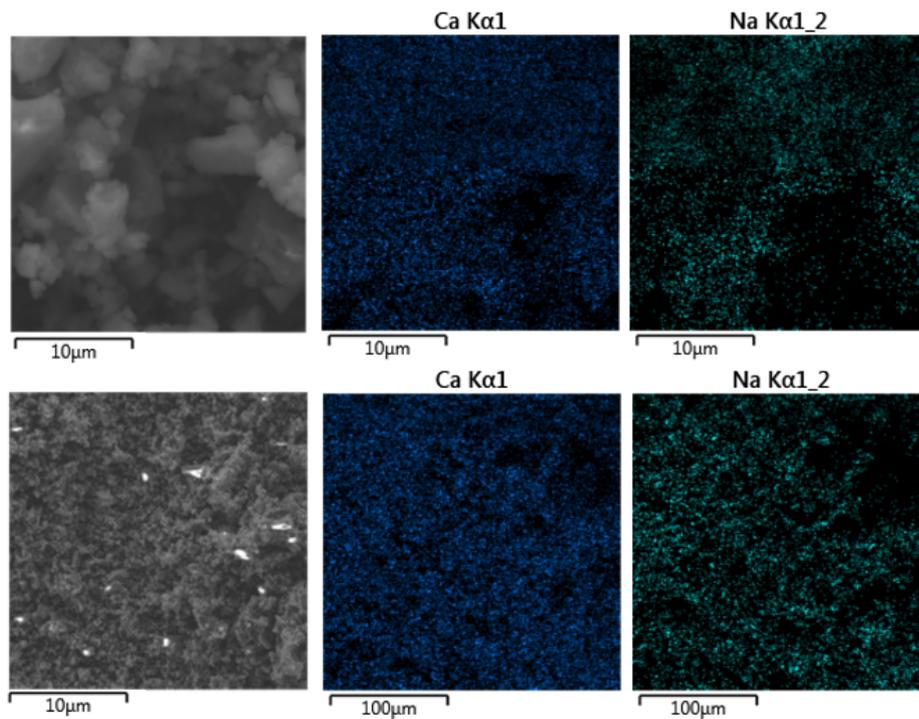


Рисунок 5.2 – Карта распределения элементов по поверхности частиц молотого ДГШ

5.1.2 Исследование фазового состава искусственных камней на основе ДГШ

Исходные фазовые составы шлаков двух предприятий имеют некоторые отличия, которые обусловлены различным количеством аморфной фазы и химическим составом. Таким образом, предполагается, что фазовый состав искусственных камней на основе данных шлаков будет отличаться. Для проверки этого предположения был проведен рентгенофазовый анализ полученных материалов. На рисунке 5.3 приведены рентрограммы искусственных камней, приготовленных из шлаков с добавлением 5 % масс. гидроксида натрия.

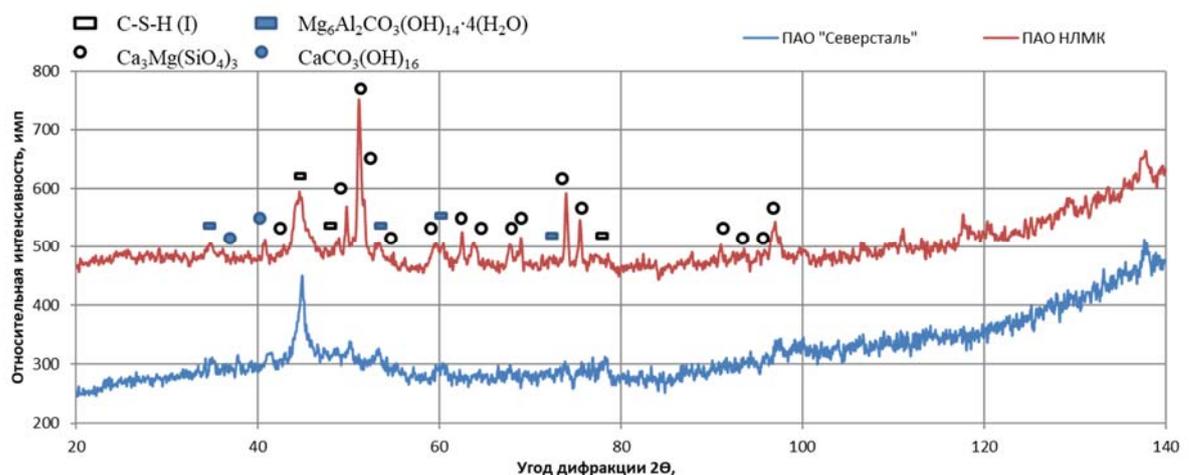


Рисунок 5.3 – Рентгеновские дифрактограммы образцов искусственных камней на основе шлаков ПАО «Северсталь» и НЛМК

На представленных рентгенограммах отмечается наличие фазы типа C–S–H, что говорит о протекании реакции гидратации. Кроме описанной фазы в составе каждого из материалов присутствует фаза гидраталцита, которая предположительно синтезировалась также в процессе гидратации. В роли фазы C–S–H, возможно, могут выступать гидросиликаты тоберморитовой группы, которые характеризуются общей формулой $x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$. Точная идентификация данной фазы затруднена, однако наибольшее совпадение теоретической дифракционной зависимости с полученной имеет фаза $2\text{CaSiO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

На основании проведенных исследований предела прочности и фазового состава образцов было выдвинуто предположение, что фаза мервинита, содержащаяся в шлаке НЛМК, может оказывать влияние на процесс гидратации, являясь центром кристаллизации при формировании фазы C–S–H.

5.1.3 Определение предела прочности искусственного камня

Испытания были проведены на 28 и 180 сутки после приготовления образцов, результаты которых можно видеть в таблицах 5.2 и 5.3. Отмечается, что без добавления щелочного компонента предел прочности искусственного камня на основе исследуемых шлаков составляет 12 МПа. Сравнение значений представлено на рисунке 5.4.

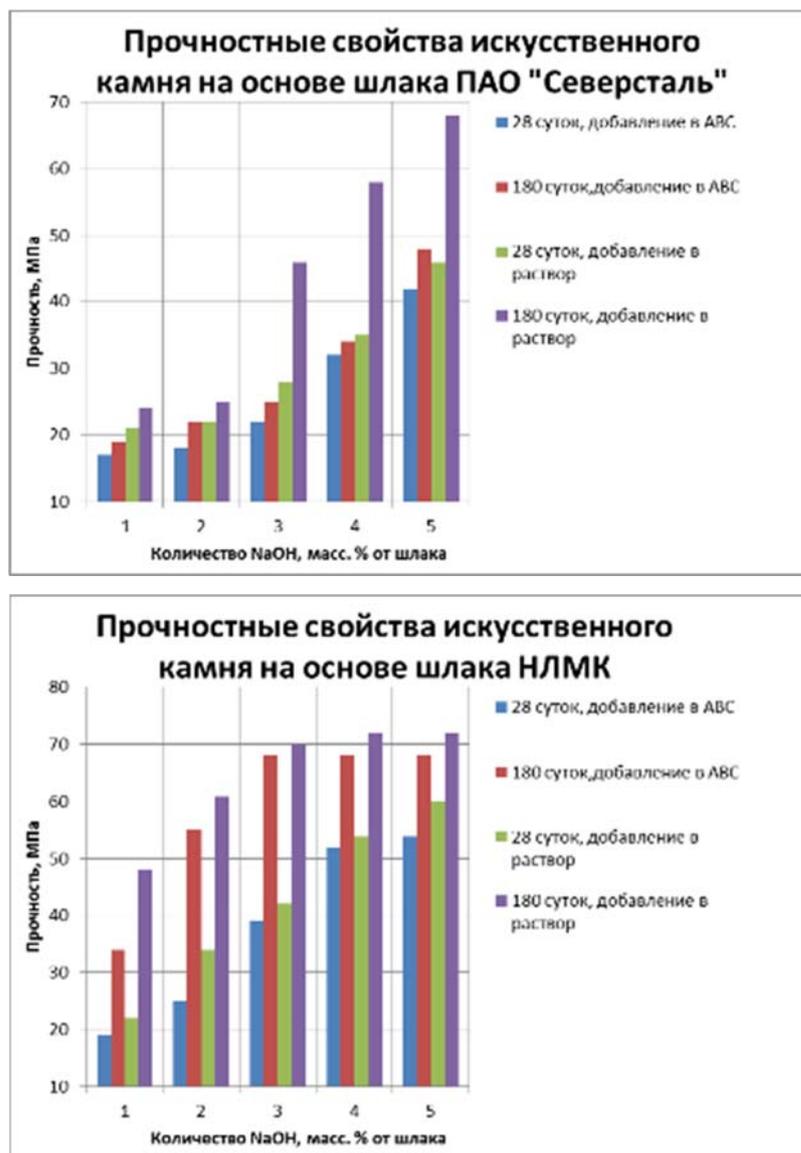


Рисунок 5.4 – Значения пределов прочности исследуемых образцов на основе ДГШ

Основным механизмом [147], обеспечивающим увеличение предела прочности на сжатие при добавлении щелочной добавки, является проникновение в состав шлакового стекла отрицательно заряженных гидрофильных ионов, которые нарушают электростатическое равновесие и разрушают аморфную фазу. При отсутствии щелочной добавки на поверхности отдельных частиц возникает слой гидратированного кремнезема, который препятствует дальнейшему протеканию реакции гидратации. Введение щелочного компонента приводит к разрушению данных пленок, в ходе чего процесс не замедляется, а гидратированный кремнезем связывается в гидросиликаты [147].

Таблица 5.2 – Среднее значение прочности на сжатие искусственного камня на основе шлака ПАО «Северсталь»

	Добавление NaOH в ВЭГ	Добавление NaOH в раствор

Количество NaOH, массовых долей, % от шлака	Прочность через 28 суток, МПа	Прочность через 180 суток, МПа	Прочность через 28 суток, МПа	Прочность через 180 суток, МПа
1	17	19	21	24
2	18	22	22	25
3	22	25	28	46
4	32	34	35	58
5	42	48	46	68

Таблица 5.3 – Средние значения прочности на сжатие искусственного камня на основе шлака НЛМК образцов на основе ДГШ

Содержание NaOH от шлака, массовых долей, %	Добавление NaOH в ВЭГ		Добавление NaOH в раствор	
	Прочность через 28 суток, МПа	Прочность через 180 суток, МПа	Прочность через 28 суток, МПа	Прочность через 180 суток, МПа
1	19	34	22	48
2	25	55	34	61
3	39	68	42	70
4	52	68	54	72
5	54	68	60	72

Результаты, приведенные на рисунке 5.3, а также в таблицах 5.2 и 5.3, показывают, что, с увеличением количества щелочного активатора, происходит повышение предела прочности на сжатие, что может быть связано с более полной реакцией растворения SiO_2 из состава аморфной фазы шлака. Это способствует более полному протеканию синтеза C–S–H геля в объеме образца.

Более высокие показатели прочности у ДГШ НЛМК могут быть связаны с наличием фазы мервинита, предположительно выступающей центром кристаллизации при процессах гидратации искусственного камня, а также с наличием в составе большего количества оксида кальция, что также может способствовать образованию фазы C–S–H. Основным механизмом, который обеспечивает повышенные значения предела прочности, является наличие в составе шлака НЛМК фазы мервинита, что приводит к возникновению внутренних напряжений в процессе гидратации. Внутренние напряжения обеспечивают, как показано на рисунке 5.5, деформацию гидратируемых частиц, тем самым приводя к

увеличению площади гидратации и контакта, а, следовательно, и предела прочности на сжатие [148 – 150].

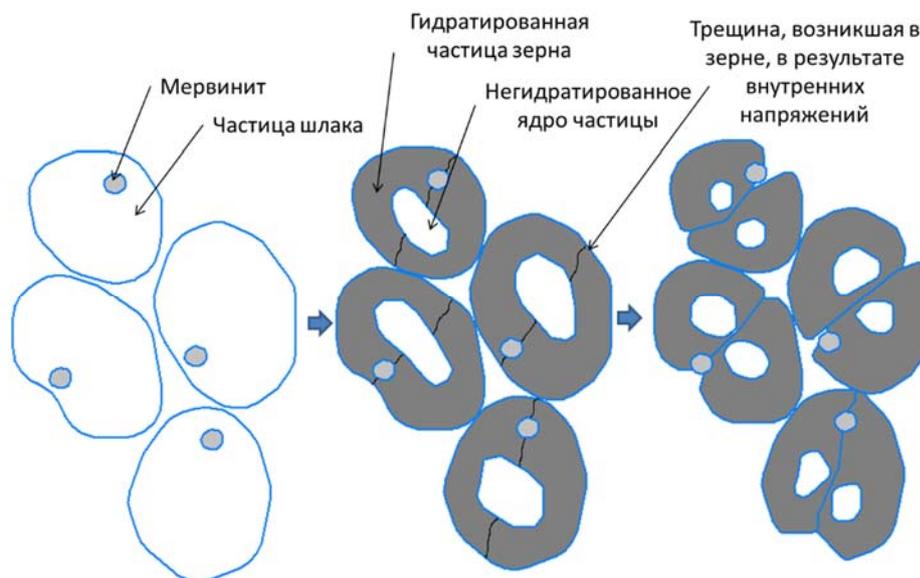


Рисунок 5.5 – Схема влияния включений мервинита на процесс гидратации

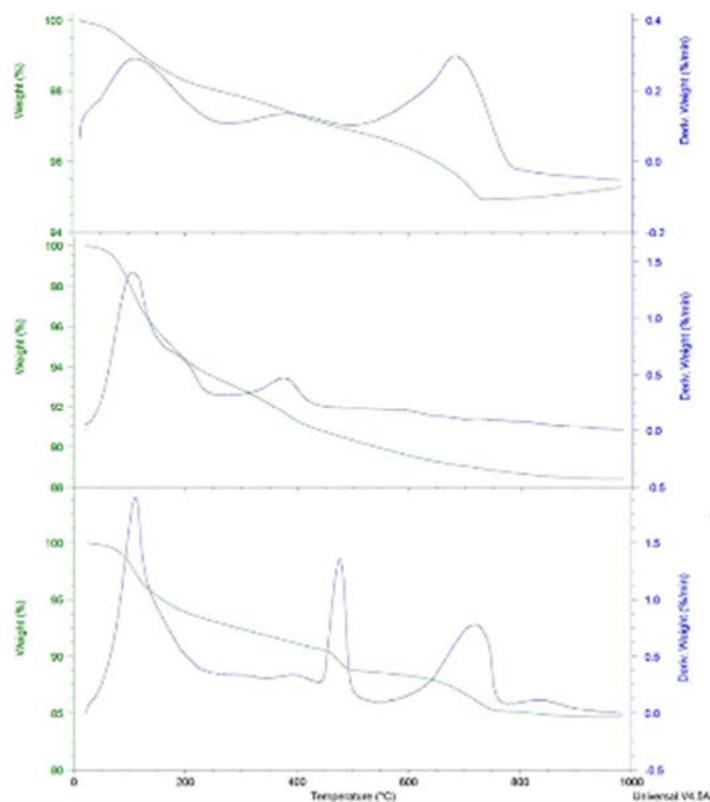
Так же можно отметить, что на конечную прочность образцов оказывает влияние метод введения щелочной добавки. При добавлении гидроксида натрия в реактор ВЭГ–80 совместно с ДГШ предел прочности на сжатие несколько ниже, чем при введении добавки при изготовлении искусственного камня. Причиной этого, предположительно, является намол щелочного активатора на мелющие тела и внутреннюю поверхность реактора ВЭГ–80, что приводит к пониженному содержанию NaOH в составе конечного вяжущего и, следовательно, к меньшему показателю предела прочности на сжатие.

Увеличение предела прочности на сжатие при выдержке в течение 180 суток демонстрирует, что шлакощелочные вяжущие можно отнести к медленно твердеющим. При этом можно отметить, что у шлака ПАО НЛМК прирост прочности при долгосрочной выдержке имеет более выраженный эффект по сравнению со шлаком ПАО «Северсталь». В качестве объяснения этого эффекта может выступать предположение о возможной частичной гидратации медленнотвердеющего мервинита при образовании свободной извести, образующейся на поверхности частиц в ходе твердения искусственного камня [151]. Прирост прочности у образцов уменьшается с повышением количества щелочной добавки в составе, демонстрируя тем самым, что гидроксид натрия является интенсификатором процесса твердения, который при его меньшем количестве протекает медленно.

5.1.4 Термогравиметрические исследования искусственных камней

В качестве подтверждения предположения об образовании C–S–H фазы в количествах, сопоставимых с ее содержанием в составе камней, полученных из портландцементов, был проведен термогравиметрический анализ. Известно, что образование данной фазы напрямую связано с вхождением в состав материала воды. Таким образом, осуществляя нагрев образцов до температур, при которых вода выходит из состава C–S–H соединения, можно провести качественное сравнение процесса гидратации. Для исследования были взяты искусственные камни на основе шлака ПАО «Северсталь» без добавления щелочного компонента и с добавлением 5 %, а также на основе портландцемента М400.

На рисунке 5.6 приведены термогравиметрические кривые образцов. Из графиков видно, что общая потеря массы в виде удаленной из объема образца воды у шлака без добавления NaOH не превышает 6 массовых долей %. При добавлении к вяжущему материалу 5 % масс. NaOH количество воды, удаленной из образца, возрастает до 12 %; при нагреве образца на основе портландцемента этот параметр становится равным 15 %. Прочностные свойства данных образцов также сопоставимы – предел прочности у шлака с 5 % NaOH составляет 42 МПа, у портландцемента – М500 52 МПа. Показанные значения доказывают верность предположения об образовании в составе вяжущих на основе шлака силикатов кальция в количествах, сопоставимых с образцами из портландцемента.



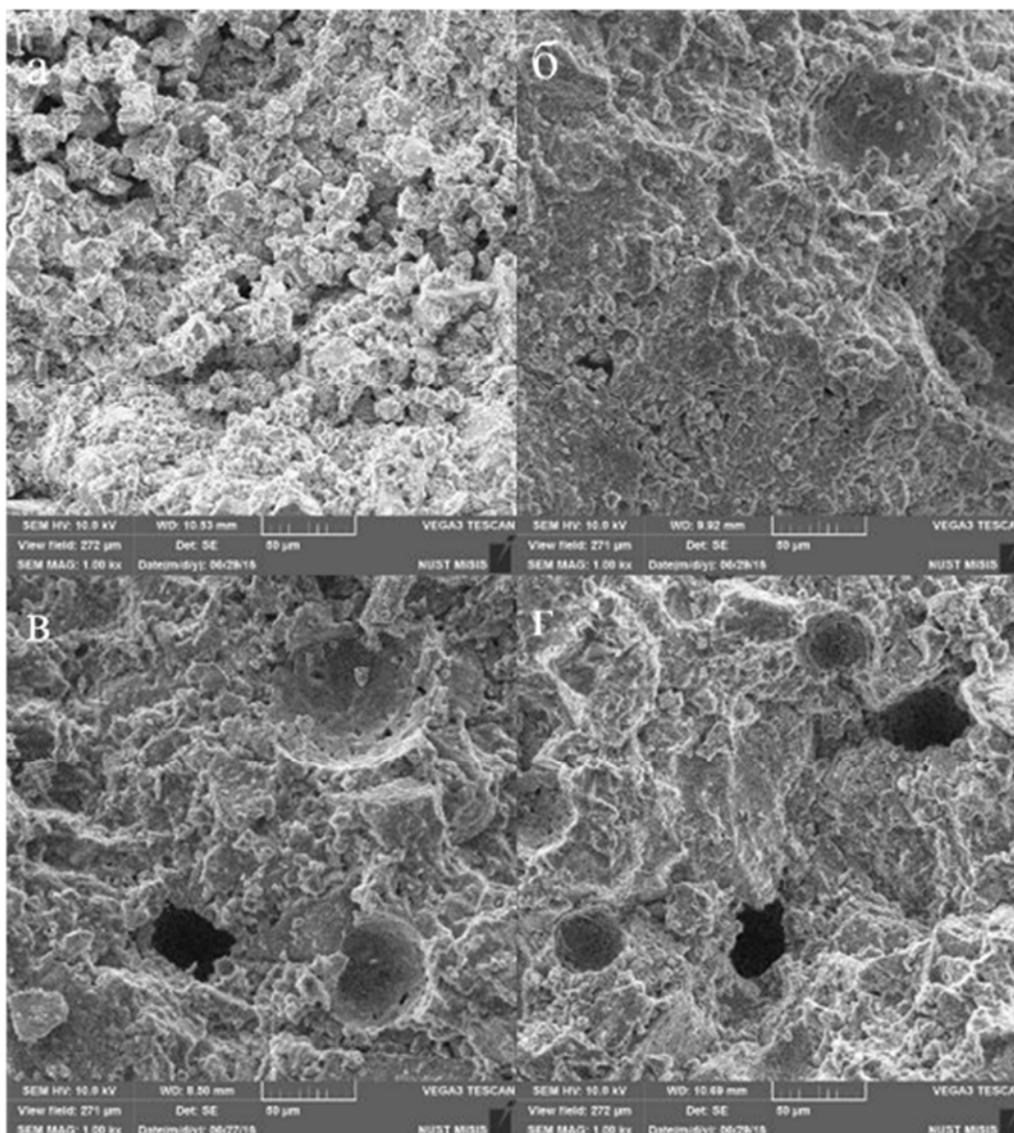
а) шлак без NaOH, б) шлак с 5 % NaOH, в) портландцемент М500

Рисунок 5.6 – Термогравиметрические кривые образцов искусственного камня на основе ДГШ

5.1.5 Исследование микроструктуры искусственного камня

Исследование микроструктуры проводилось с целью установления зависимости между структурой материала и пределом прочности. Для исследования были выбраны образцы, которые предварительно прошли испытание на сжатие.

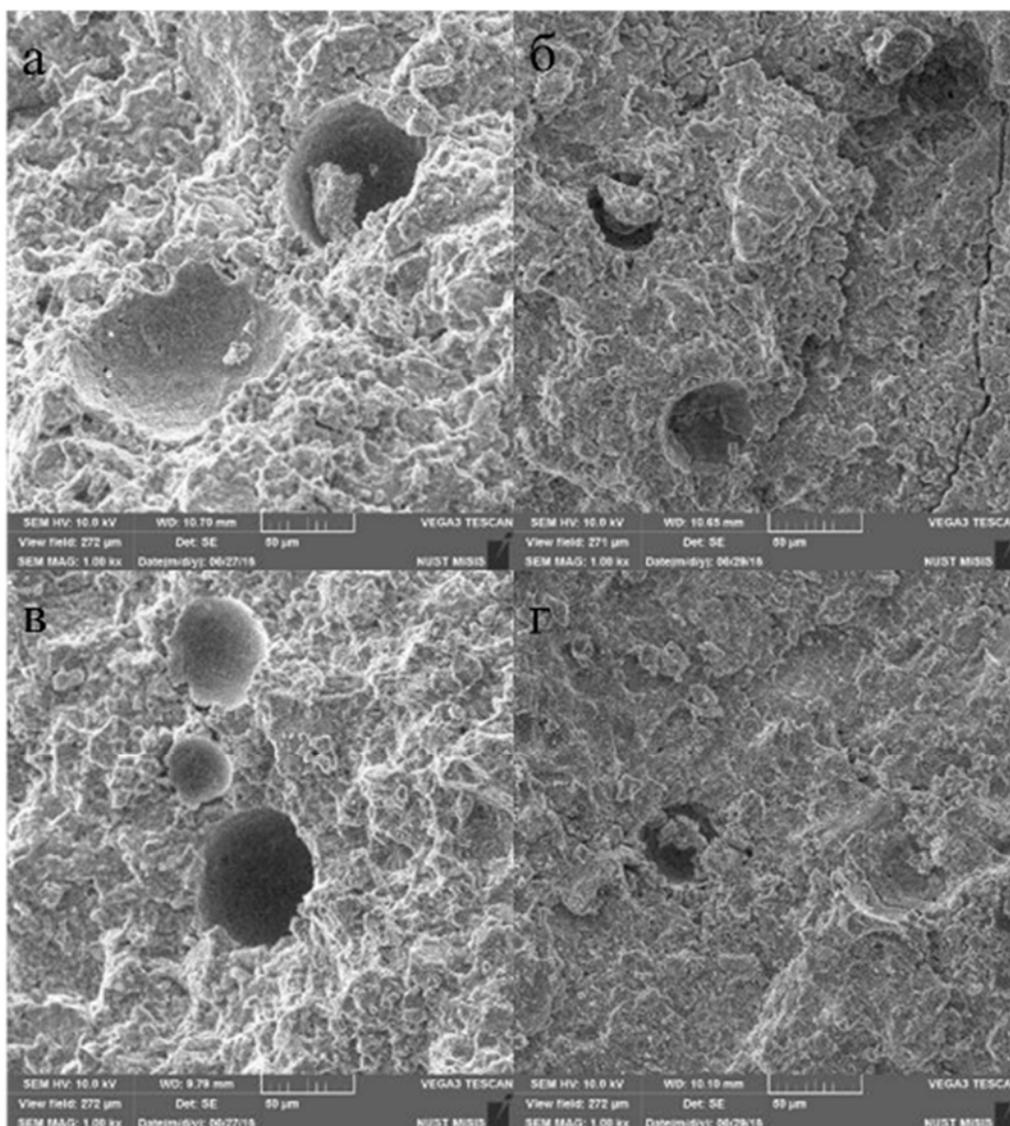
На рисунках 5.7 и 5.8 представлены микроструктуры образцов искусственных камней, полученных на основе двух типов шлаков и двух методов добавления гидроксида натрия.



а – Ч1^В, б – Ч5^В, в – Ч1^Р, г – Ч5^Р

Рисунок 5.7 – Микрофотографии структуры искусственного камня на основе шлака ПАО «Северсталь»

На всех микрофотографиях наблюдается изменение микроструктуры образца. При добавлении малого количества NaOH каждый тип образца состоит из отдельных частиц, которые соединены между собой, но не имеют единой целостности. Данные типы образцов состоят из отдельных частиц, что может отражаться на незначительной прочности при малых добавках NaOH. При повышении содержания NaOH микроструктура образцов выглядит более цельной, количество дефектов в виде изолированных частиц снижается, что приводит к более высоким прочностным показателям.



а – Л1^В, б – Л5^В, в – Л1^Р, г – Л5^Р

Рисунок 5.8 – Микрофотографии структуры искусственного камня на основе шлака ПАО НЛМК

Таким образом отмечается, что при увеличении количества NaOH при приготовлении образцов реакция гидратации начинает протекать в более полном объеме.

5.2 Система шлак – зола-унос

Для определения влияния золы-уноса как компонента вяжущего на его предел прочности на сжатие и плотность были получены две серии образцов для каждого из исследуемых типов шлаков. Количество золы-уноса варьировалось от 10 до 50 массовых долей, %, а смешение с ДГШ проводилось с применением ВЭГ–80 в течение 3 минут. Для интенсификации вяжущих свойств в состав вяжущего вводилась добавка NaOH в количестве 5 массовых долей, %. Добавление щелочного компонента производилось двумя

методами: при смешении компонентов в ВЭГ–80 и в виде раствора при изготовлении массивных образцов искусственного камня. Условия получения образцов и обозначения приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Условия получения образцов системы шлак – зола-унос

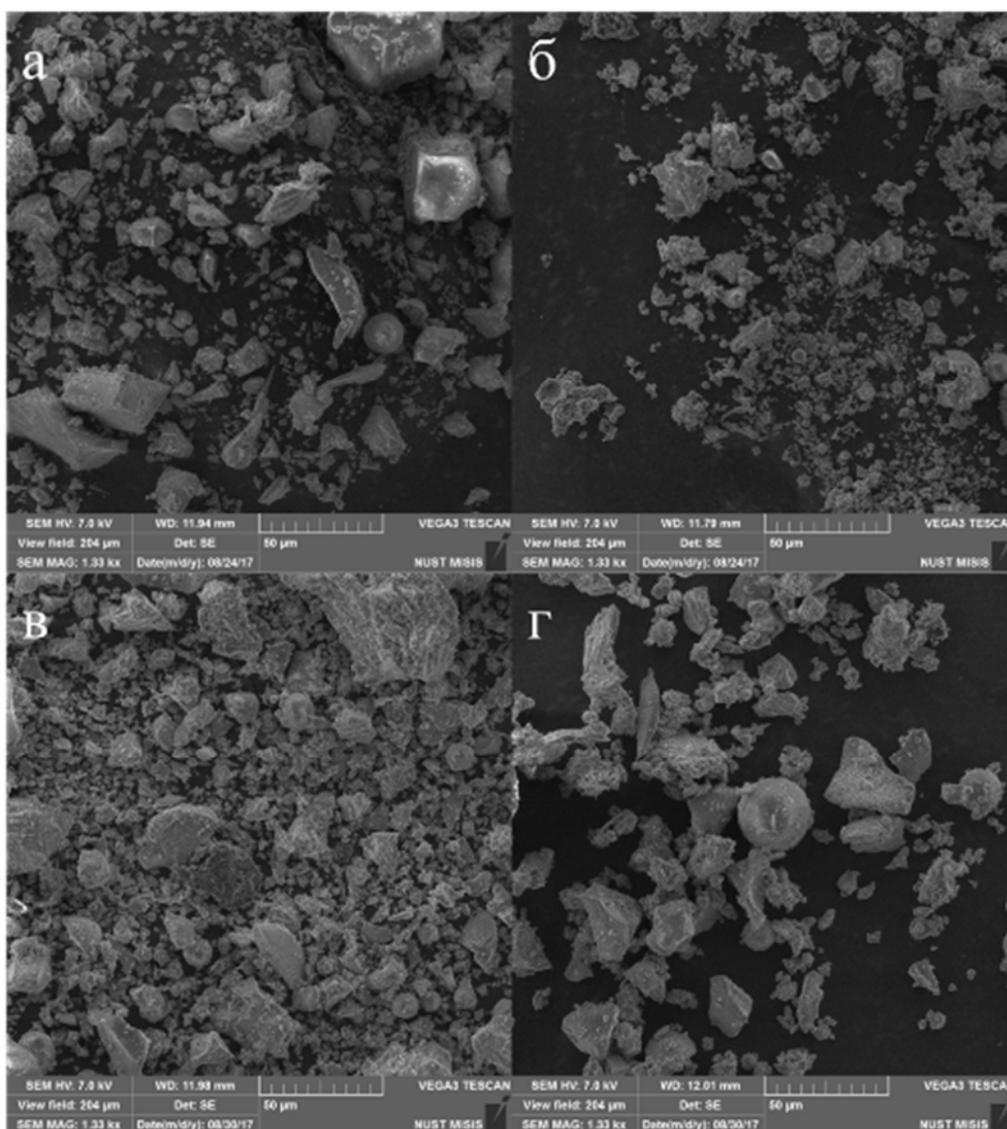
ДГШ– зола-унос – щелочной компонент			Количество добавки, массовых долей, %				
			10	20	30	40	50
ПАО «Северсталь»	Зола-унос	Перемешивание в ВЭГ–80	ЧЗУ10 ^В	ЧЗУ20 ^В	ЧЗУ30 ^В	ЧЗУ40 ^В	ЧЗУ50 ^В
	NaOH 5 %						
	Зола-унос	Через раствор	ЧЗУ10 ^Р	ЧЗУ20 ^Р	ЧЗУ30 ^Р	ЧЗУ40 ^Р	ЧЗУ50 ^Р
	NaOH 5 %						
ПАО НЛМК	Зола-унос	Перемешивание в ВЭГ–80	ЛЗУ10 ^В	ЛЗУ20 ^В	ЛЗУ30	ЛЗУ40 ^В	ЛЗУ50 ^В
	NaOH 5 %						
	Зола-унос	Через раствор	ЛЗУ10 ^Р	ЛЗУ20 ^Р	ЛЗУ30 ^Р	ЛЗУ40 ^Р	ЛЗУ50 ^Р
	NaOH 5 %						

5.2.1 Исследование микроструктуры вяжущего на основе ДГШ

Как было показано ранее, зола-уноса состоит из морфологических составляющих различного размера и формы. В ее структуре отмечаются частицы как с формой близкой к сферической, так и с неправильной формой. Размер этих частиц варьируется в широком диапазоне и составляет от 1 до 100 мкм. Кроме того, отмечено, что зола-уноса имеет неоднородность по химическому составу, которая обусловлена физико-химическими процессами образования данного материала.

При совместном помоле золы-уноса и ДГШ в реакторе ВЭГ–80 в структуре вяжущего, показанной на рисунке 5.7, наблюдаются отдельные сферические частицы различного размера. Шарообразные частицы небольшого размера равномерно распределены по объему образца.

При этом, на микрофотографии в структуре материала присутствуют частицы, размер которых более 50 мкм (см. рисунок 5.9 (в)). Включения с размерами, близкими к 50 мкм, также присутствуют на рисунке 5.9 (а). Эти частицы изначально присутствуют в золе-уноса.



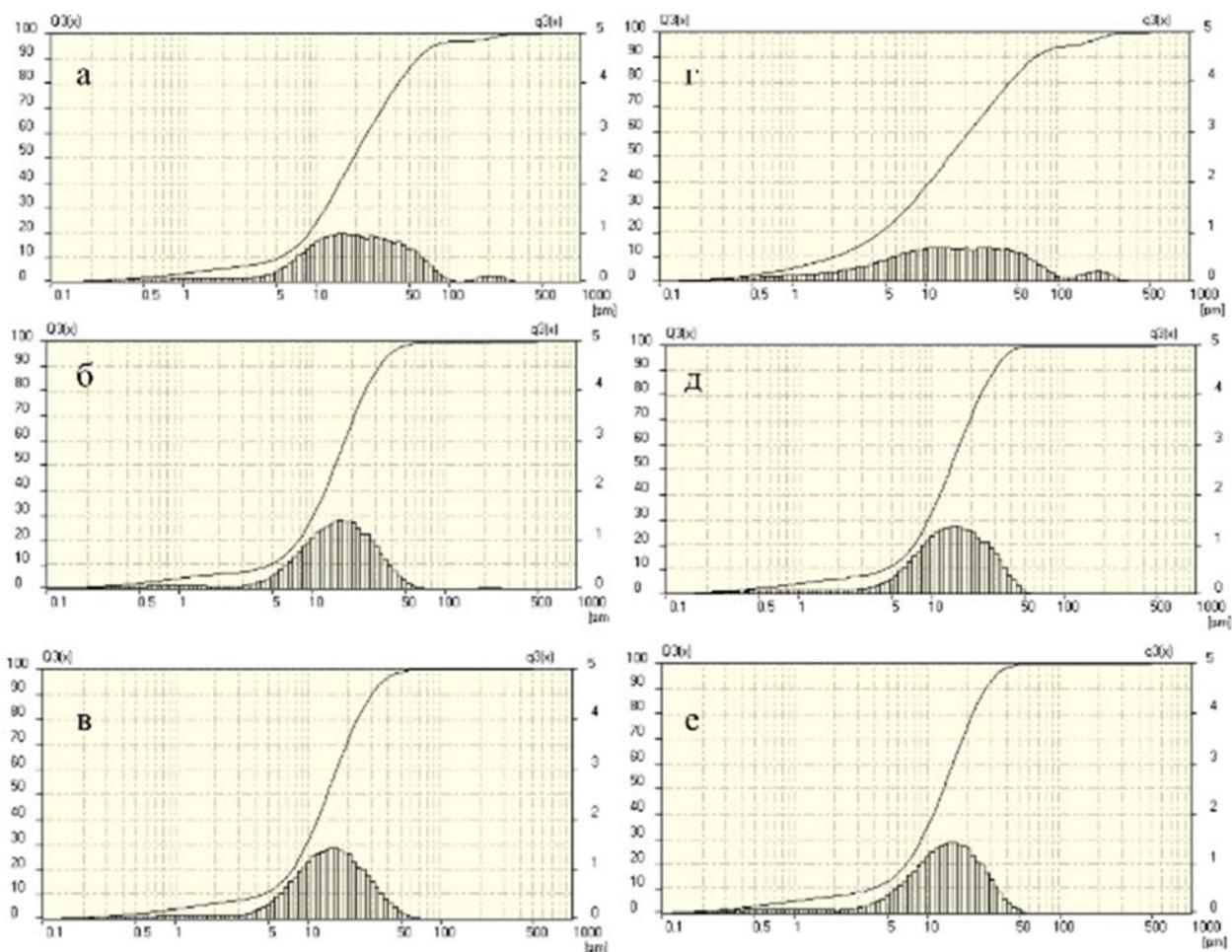
а – ЧЗУ10^В, б – ЧЗУ50^В, в – ЛЗУ10^В, г – ЛЗУ50^В

Рисунок 5.9 – Микрофотографии структуры вяжущего на основе шлаков Северсталь и НЛМК

По результатам исследования гранулометрического состава, которые приведены на рисунке 5.10, отмечается значительная доля крупных частиц с размером 50 – 100 мкм в образце с добавлением 10 массовых долей, % золы-уноса. Данные крупные частицы были также отмечены при исследовании материала методом электронной сканирующей микроскопии и являются исходными составляющими золы-уноса. Предположительно, измельчение этих частиц затруднительно ввиду их малого количества относительно основного компонента, который значительно отличается по фракционному составу. Также сложность измельчения может происходить из-за того, что данные частицы могут обладать относительно высокой твердостью, о чем говорит значительное количество фазы муллита в исходной золе-уноса.

Также одной из причин появления на представленных гистограммах максимума на размерах более 100 мкм, может быть агрегация изначально достаточно крупных частиц.

При повышении количества золы-уноса происходит постепенное смещение максимума распределения на представленных гистограммах в сторону меньших размеров частиц. При этом отмечается отсутствие объектов с размером более 60 мкм. Добавление большего количества золы-уноса приводит к одновременному нахождению в реакторе повышенного количества относительно крупных частиц с высокой твердостью, что приводит к большему количеству их столкновения между собой и диспергированию.



а – ЧЗУ10^В, б – ЧЗУ30^В, в – ЧЗУ50^Р, г – ЛЗУ10^Р, д – ЛЗУ30^Р, е – ЛЗУ50^Р

Рисунок 5.10 – Распределение по размерам частиц у вяжущего системы шлак – зола-уноса

Наличие крупных частиц в гранулометрическом составе образцов, как показано в таблице 5.5 и 5.6, также сказывается на показателе среднего размера получаемого вяжущего. Средний размер частиц изменяется с увеличением содержания золы-уноса от 21,7 до 10,5 мкм и от 31,6 до 12,5 мкм у шлаков ПАО «Северсталь» и НЛМК соответственно. При содержании золы-уноса в количестве 50 массовых долей, % средний

размер близок к среднему размеру частиц вяжущего на основе ДГШ без добавок после ВЭГ-80.

Таблица 5.5 – Средний размер частиц вяжущего материала системы шлак – зола-уноса на основе сырья ПАО Северсталь

Тип шлака	Количества золы уноса, массовых долей, %	Средний размер частиц, мкм
ПАО «Северсталь»	10	21,7
	20	18,4
	30	12,1
	40	10,6
	50	10,5

Таблица 5.6 – Средний размер частиц вяжущего материала системы шлак – зола-унос на основе сырья НЛМК

Тип шлака	Количества золы уноса, массовых долей, %	Средний размер частиц, мкм
НЛМК	10	31,6
	20	26,0
	30	16,1
	40	14,9
	50	12,5

Удельная поверхность вяжущего, изготовленного из ДГШ и золы-уноса, несколько ниже по сравнению с материалом, который является исключительно ДГШ. Однако, с увеличением содержания золы-уноса в составе вяжущего, как показано в таблице 5.7, отмечается рост величины удельной поверхности с 1,2 до 1,7 и с 1,0 до 1,5 м²/г у шлаков ПАО «Северсталь» и НЛМК соответственно. Увеличение данного значения связано с наличием в золе-уноса кремнийсодержащих полых сферических частиц, которые вносят существенный вклад в удельную поверхность всего материала.

Таблица 5.7 – Результаты исследования удельной поверхности вяжущего материала системы шлак – зола-уноса

Тип шлака	Количество золы-уноса, массовых долей, %	S _{уд} (NOVA 1200e), м ² /г
ПАО «Северсталь»	10	1,21
	20	1,36
	30	1,42
	40	1,69
	50	1,71
НЛМК	10	1,00
	20	1,12
	30	1,33
	40	1,45
	50	1,58

5.2.2 Исследование фазового состава искусственных камней на основе ДГШ

С точки зрения фазового состава зола-уноса преимущественно состоит из трех фаз: кварц, муллит и магнетит. Содержание фазы магнетита не превышает 5 массовых долей, %, что затрудняет ее идентификацию на дифрактограммах исходного материала и искусственных камней, полученных при добавлении гидроксида натрия. Кроме того, фаза магнетита не проявляет способности к гидратации, таким образом, не участвуя в процессе, приводящем к появлению прочностных свойств у искусственных камней. Фаза муллита также не склонна к гидратации, поэтому не оказывает серьезного влияния на этот процесс [153].

Дифрактограммы образцов, приготовленных с использованием шлаков комбинатов Северсталь и НЛМК, можно видеть на рисунках 5.11 и 5.12, соответственно.

Из представленных результатов видно, что различие методов введения щелочной добавки не оказывает влияния на фазовый состав исследуемых образцов. Во всех изученных материалах присутствуют фазы С–S–Н и муллита, в образцах на основе шлака НЛМК также обнаружена фаза мервинита. Можно отметить, что интенсивность фазы мервинита не изменяется с увеличением содержания золы-уноса и не зависит от метода введения NaOH в состав материала. При добавлении 10 массовых долей, % золы-уноса максимумы, отвечающие наличию фазы муллита, имеют низкую интенсивность, но с повышением ее содержания данные рефлексы значительно увеличиваются.

Относительная интенсивность ключевой для данного типа искусственных камней фазы С–S–Н не изменяется при варьировании количества золы-уноса. Однако, как видно из рентгенограмм, при жидкофазном введении гидроксида натрия интенсивность максимумов фазы С–S–Н у двух типов шлаков выше по сравнению с образцами, введение гидроксида натрия в которые производилось в процессе смешения в ВЭГ–80. Это говорит о более полном прохождении реакции гидратации за счет распределения добавки, сопровождающейся образованием большего количества гидросиликатов. Данный эффект также должен сказываться на пределе прочности на сжатие.

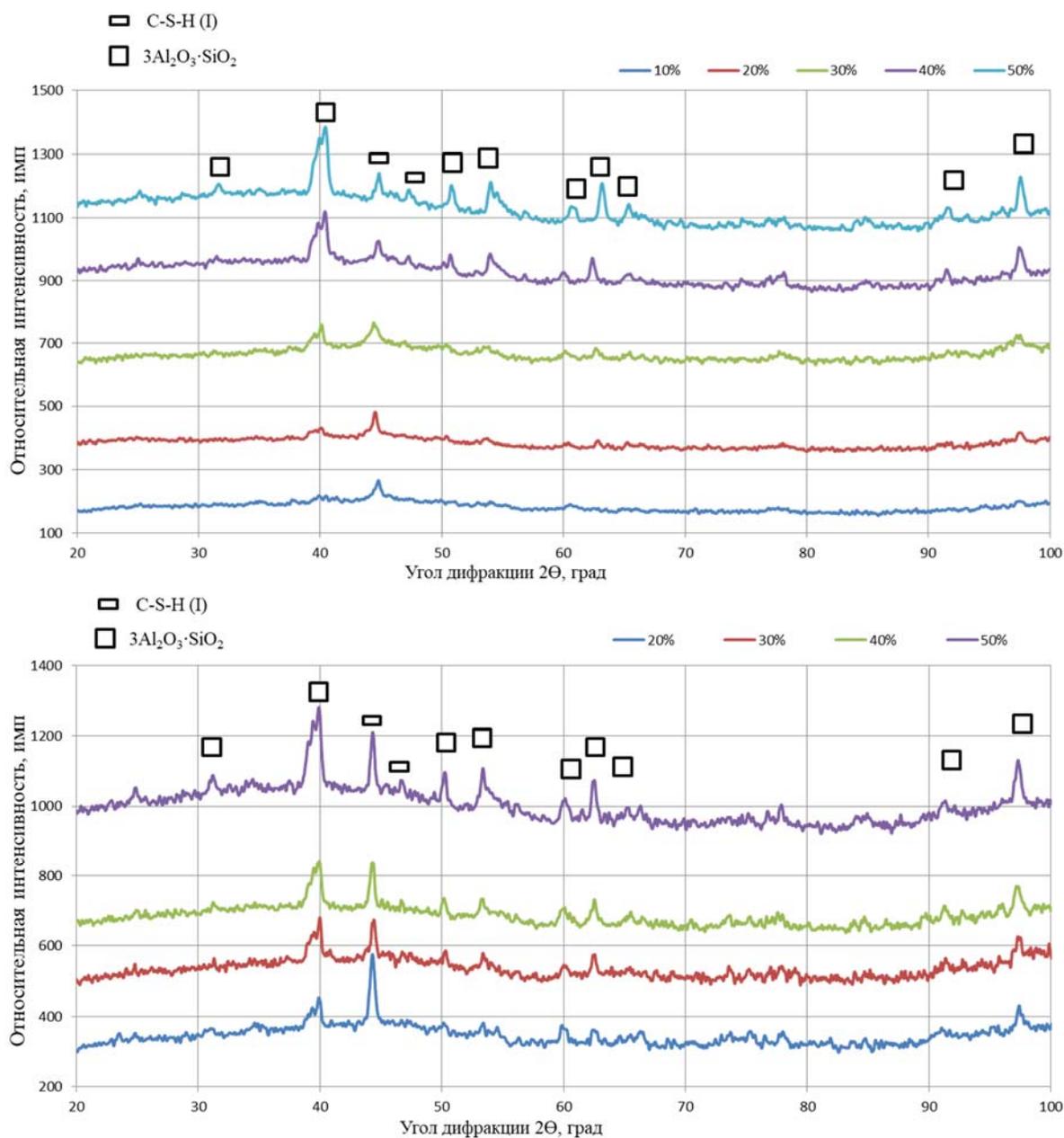


Рисунок 5.11 – Дифрактограммы искусственных камней, изготовленных на основе шлак ПАО «Северсталь» – зола-уноса при добавлении NaOH в ВЭГ и в раствор

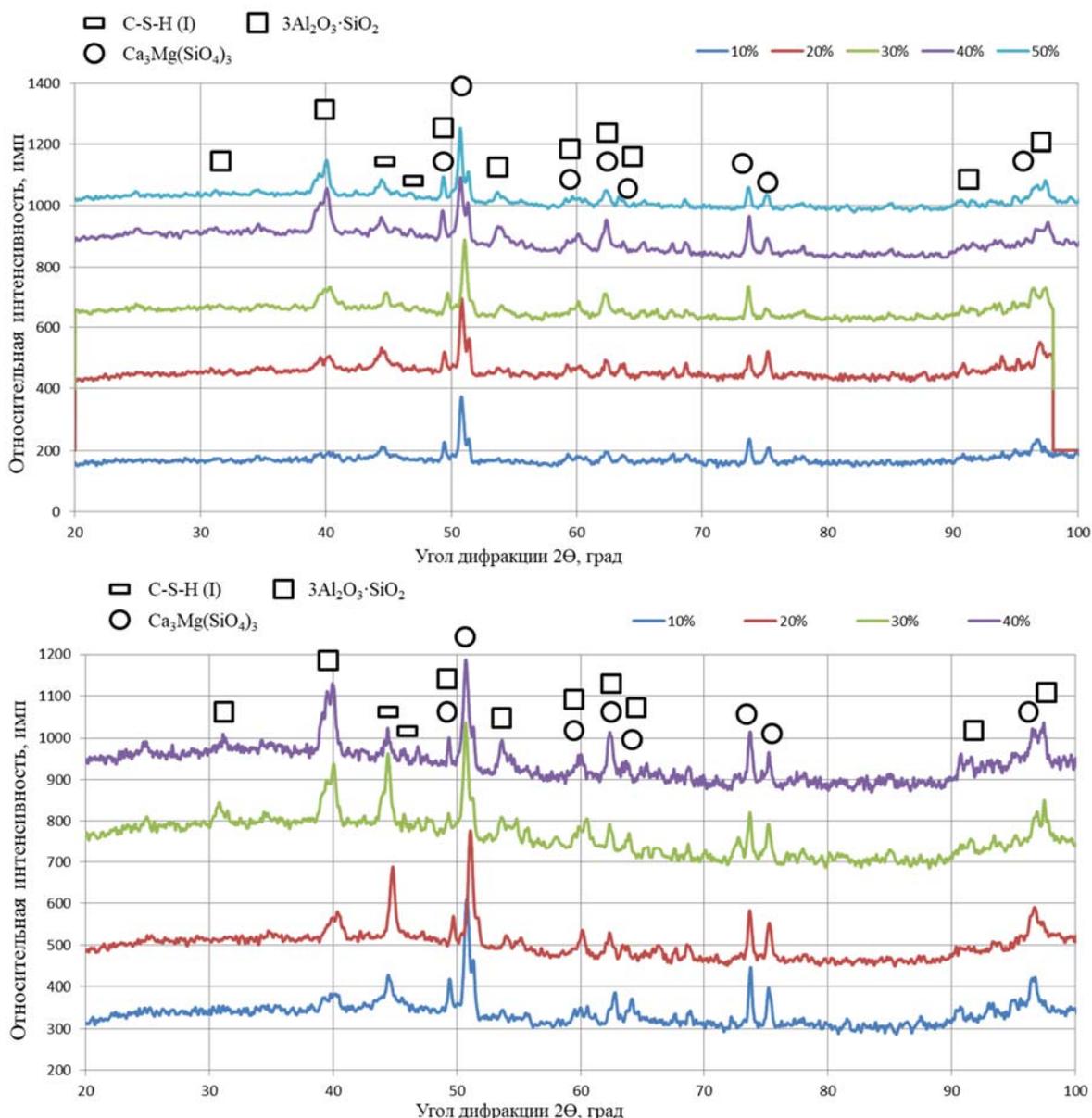


Рисунок 5.12 – Дифрактограммы искусственных камней, изготовленных на основе шлак НЛМК – зола-унос при добавлении NaOH в ВЭГ и в раствор

5.2.3 Определение предела прочности искусственного камня

Предел прочности на сжатие у исследуемых образцов системы шлак – зола-унос был определен в те же временные промежутки, что и у материалов на основе шлака и гидроксида натрия. Результаты исследования предела прочности на сжатие приведены в таблице 5.8.

Можно отметить, что зависимость исследуемой величины от количества золы-уноса в составе искусственного камня носит экстремальный характер.

Существенное влияние на предел прочности на сжатие изучаемых образцов оказывает метод введения гидроксида натрия. При добавлении NaOH через раствор образцы на основе шлака ПАО «Северсталь» имеют прочность 70 МПа в отличие от

материалов, в которые добавка вводилась при смешении в ВЭГ-80. Во втором случае образцы демонстрируют прочность только 29 МПа.

Такое различие в поведении вяжущих материалов может быть объяснено изначальным отличием химических и фазовых составом шлаков. Наибольшие показатели прочности у любого метода введения гидроксида натрия достигаются при содержании золы-уноса в количестве 20 – 30 массовых долей, %. При длительной выдержке прирост прочности образцов на основе шлака НЛМК составляет 50 – 60 % от первоначального значения и зависит от метода введения гидроксида натрия. Такой же показатель у образцов на основе шлака ПАО «Северсталь» имеет величину 20 %.

Общее увеличение прочности образцов при добавлении золы уноса может быть объяснено следующим образом. Фаза С–S–Н имеет в своем составе тетраэдры SiO_4^{4-} . Данные элементарные мономеры формируют полимерные цепи, которые находятся в оболочке из молекул воды. При увеличении в составе содержания оксида кремния в дисперсном состоянии, типичная длина цепочки затвердевшего искусственного камня возрастает от 2 – 3 до 4 звеньев, что сопровождается повышением прочности [153].

Таблица 5.8 – Среднее значение предела прочности искусственного камня на основе системы шлак – зола-унос при выдержке 28 и 180 суток

Шлак	Содержание золы-уноса, массовых долей, %	Средний предел прочности на сжатие, МПа			
		NaOH в ВЭГ		NaOH в раствор	
		28	180	28	180
ПАО «Северсталь»	10	29	35	70	84
	20	41	49	73	87
	30	40	48	64	74
	40	32	38	62	74
	50	24	29	43	51
НЛМК	10	50	75	65	105
	20	51	76	68	110
	30	65	98	67	109
	40	36	59	29	47
	50	34	51	26	46

Результаты исследования кажущейся и истинной плотности представлены в таблице 5.9. Для двух типов шлаков характерно уменьшение значений данных величин при увеличении содержания золы-уноса в составе материала. При этом можно отметить, что при введении щелочной добавки через раствор истинная плотность образцов выше на 6 – 11 % по сравнению с образцами, в которые добавка вводилась при смешении. Кажущаяся плотность образцов значительно ниже по сравнению с истинной плотностью, что может

быть объяснено наличием в структуре золы-уноса полых микросфер, которые, переходя в состав вяжущего, образуют полости с воздухом.

Таблица 5.9 – Кажущаяся и истинная плотность образцов бетонов системы шлак – зола-унос

Тип шлака	Количество золы-уноса, массовых долей, %	Плотность, измеренная пикнометром, г/см ³		Кажущаяся плотность, г/см ³	
		NaOH в ВЭГ	NaOH в раствор	NaOH в ВЭГ	NaOH в раствор
ПАО «Северсталь»	10	2,49	2,66	1,87	2,08
	20	2,44	2,66	1,85	1,95
	30	2,35	2,60	1,83	1,86
	40	2,25	2,55	1,82	1,86
	50	2,24	2,50	1,67	1,67
НЛМК	10	2,46	2,70	1,89	2,09
	20	2,42	2,67	1,98	1,89
	30	2,44	2,64	1,95	1,9
	40	2,43	2,69	1,91	1,75
	50	2,39	2,45	1,86	1,78

5.3 Система шлак – портландцемент

Оценка влияния добавления портландцемента к составу ДГШ на свойства искусственных камней проводилась путем изготовления образцов с применением вяжущего, полученного при совместном смешении компонентов в ВЭГ–80 в течение 3 минут. Количество портландцемента изменялось от 10 до 50 массовых долей, %. Обозначения образцов представлены в таблице 5.10.

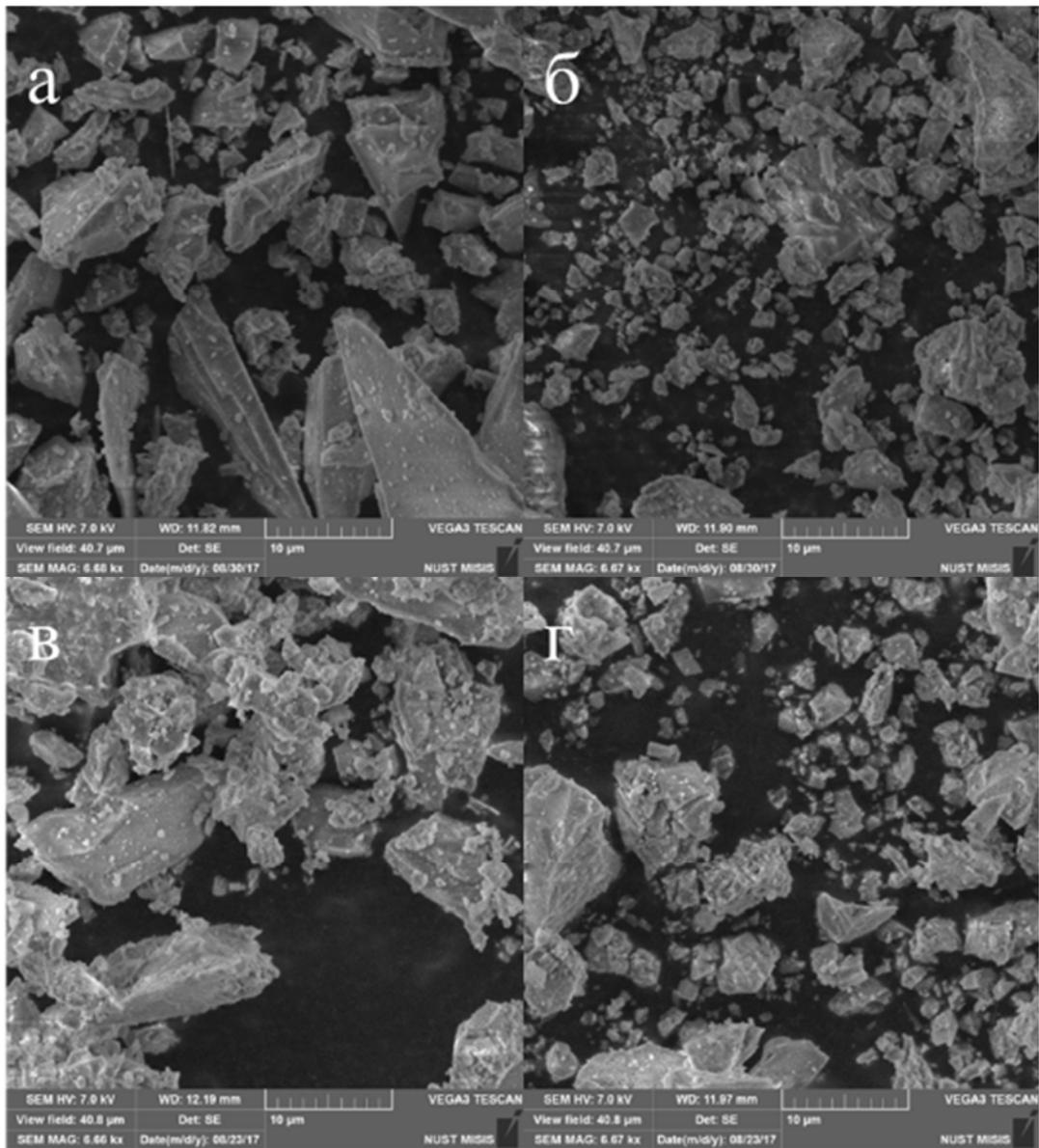
Таблица 5.10 – Описание условий получения материалов системы шлак – цемент

Доменный гранулированный шлак - цемент M500			Количество добавки, массовых долей, %				
			10	20	30	40	50
ПАО «Северсталь»	M500	Перемешивание в ВЭГ - 80	ЧПЦ10	ЧПЦ20	ЧПЦ30	ЧПЦ40	ЧПЦ50
ПАО НЛМК	M500	Перемешивание в ВЭГ - 80	ЛПЦ10	ЛПЦ20	ЛПЦ30	ЛПЦ40	ЛПЦ50

5.3.1 Исследование микроструктуры вяжущего на основе ДГШ и портландцемента

Микроструктура приготовленных вяжущих материалов показана на рисунке 5.11. Исходные частицы портландцемента имеют неправильную форму и довольно большой разброс по размерам – от 1 до 80 мкм. Столь широкое распределение по размерам формируется в результате процессов производства цементного клинкера, которые включают в себя стадии помола в шаровых мельницах и обжиг клинкера.

Из представленных микрофотографий можно сделать вывод, что с повышением содержания цемента в составе образцов увеличивается количество мелких частиц с размером 1 – 2 мкм. Данное наблюдение правомерно для обоих типов шлаков. Можно предположить, что при совместной обработке размол частиц цемента происходит более интенсивно по сравнению со шлаком, поскольку этот материал изначально состоит из менее прочных частиц относительно небольшого размера. Также отмечается присутствие в образцах с малым содержанием портландцемента, представленных на рисунках 5.13(а) и 5.13(в), значительного количества включений с размером более 10 мкм, которые могут быть неизмельченными частицами портландцемента. Однако точное определение этого затруднительно ввиду схожести элементных составов шлаков и портландцемента.



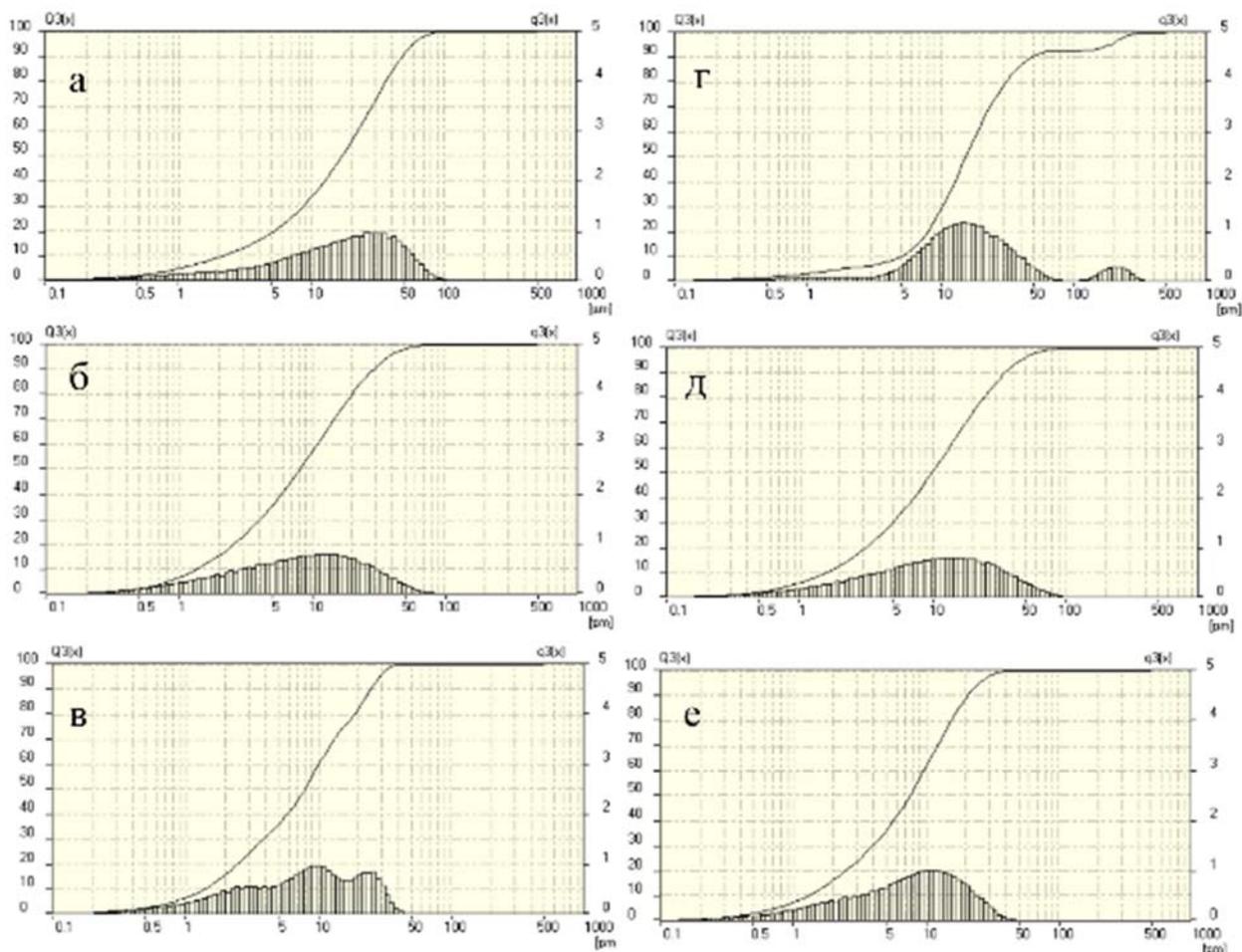
а – ЧПЦ10, б – ЧПЦ50, в – ЛПЦ10, г – ЛПЦ50

Рисунок 5.13 – Микрофотографии структуры вяжущего на основе шлаков ПАО «Северсталь» и НЛМК

На рисунке 5.14 приведены результаты исследования гранулометрического состава в виде кривых распределения частиц по размеру. Для двух изученных систем характерно смещение максимума распределения в сторону меньших размеров с увеличением доли портландцемента. Повышение содержания портландцемента приводит к появлению в реакционной зоне ВЭГ–80 достаточного для измельчения количества частиц, что приводит к уменьшению размерных характеристик рассматриваемых материалов. В частности, отмечается смещение верхнего порога распределения от 100 до 50 мкм.

При этом во всех исследуемых образцах присутствует включения с размером менее 5 мкм, которые могут представлять собой домолотый портландцемент. Причиной образования большого количества дисперсных частиц портландцемента при обработке в

ВЭГ–80 может быть его начальный гранулометрический состав, в котором средний размер элементов составляет 16 мкм. Предположительно, образовавшиеся высокодисперсные частицы должны вносить существенный вклад в набор прочности искусственных камней на основе рассматриваемой системы.



а – ЧПЦ10, б – ЧПЦ30, в – ЧПЦ50, г – ЛПЦ10, д – ЛПЦ30, е – ЛПЦ50

Рисунок 5.14 – Распределения по размерам частиц вяжущего системы шлак – цемент

Зависимости среднего размера частиц от количества добавки представлены в таблицах 5.11 и 5.12. При содержании портландцемента 10 – 20 массовых долей, % средний размер частиц составляет от 20 до 30 мкм, при увеличении доли добавки средний размер становится сопоставим с диаметром частиц ДГШ без добавок и равен 14 – 15 мкм, что должно благоприятно сказываться на прочностных свойствах материала.

Таблица 5.11 – Средний размер частиц вяжущего системы шлак – цемент на основе сырья ПАО «Северсталь»

Тип шлака	Количества цемента М500, массовых долей, %	Средний размер частиц, мкм
	10	30,1

ПАО «Северсталь»	20	29,6
	30	17,8
	40	17,2
	50	16,2

Таблица 5.12 – Средний размер частиц вяжущего системы шлак – цемента на основе сырья НЛМК

Тип шлака	Количества цемента М500, массовых долей, %	Средний размер частиц, мкм
НЛМК	10	32,1
	20	20,1
	30	15,5
	40	15,2
	50	14,8

Удельная поверхность вяжущего, согласно данным, показанным в таблице 5.13, увеличивается с возрастанием доли портландцемента.

Таблица 5.13 – Удельная поверхности вяжущих материалов системы шлак – цемент

Тип шлака	Количество цемента, массовых долей, %	$S_{уд}$, м ² /г
ПАО «Северсталь»	10	1,68
	20	1,58
	30	1,47
	40	1,37
	50	1,08
НЛМК	10	2,24
	20	2,18
	30	1,94
	40	1,87
	50	1,86

5.3.2 Исследование фазового состава искусственных камней на основе ДГШ

При гидратации портландцементов образуются фазы $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$, $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ и $Ca(OH)_2$. Реакции образования данных соединений являются экзотермическими.

Дифрактограммы образцов искусственного камня с различным содержанием портландцемента представлены на рисунках 5.15 и 5.16. Во всех материалах отмечается наличие фаз $Ca(OH)_2$ и C–S–H, предположительно тоберморита. В образцах, полученных с применением шлака ПАО НЛМК, также присутствует мервинит.

Фаза $\text{Ca}(\text{OH})_2$ является продуктом гидратации составляющих цемента. Как известно, при образовании данной фазы выделяется значительное количество тепла, что в свою очередь должно способствовать реакции образования C-S-H . При этом интенсивность максимумов фазы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ увеличивается с повышением содержания портландцемента в составе материала. Отсутствие максимумов, отвечающих прочим фазам, образующимся при гидратации цемента, может быть объяснено их наложением на максимумы фазы C-S-H , так как интенсивность данной фазы не изменяется, или, в случае с фазами $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, их малым количеством.

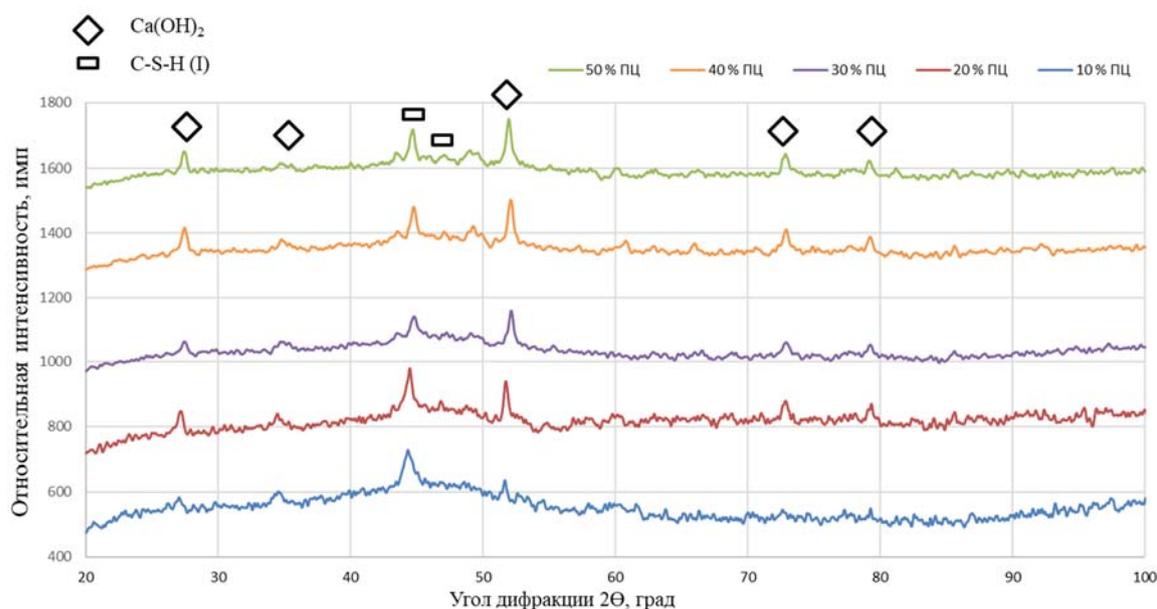


Рисунок 5.15 – Рентгеновские дифрактограммы образцов искусственных камней на основе системы шлак ПАО «Северсталь» – цемент

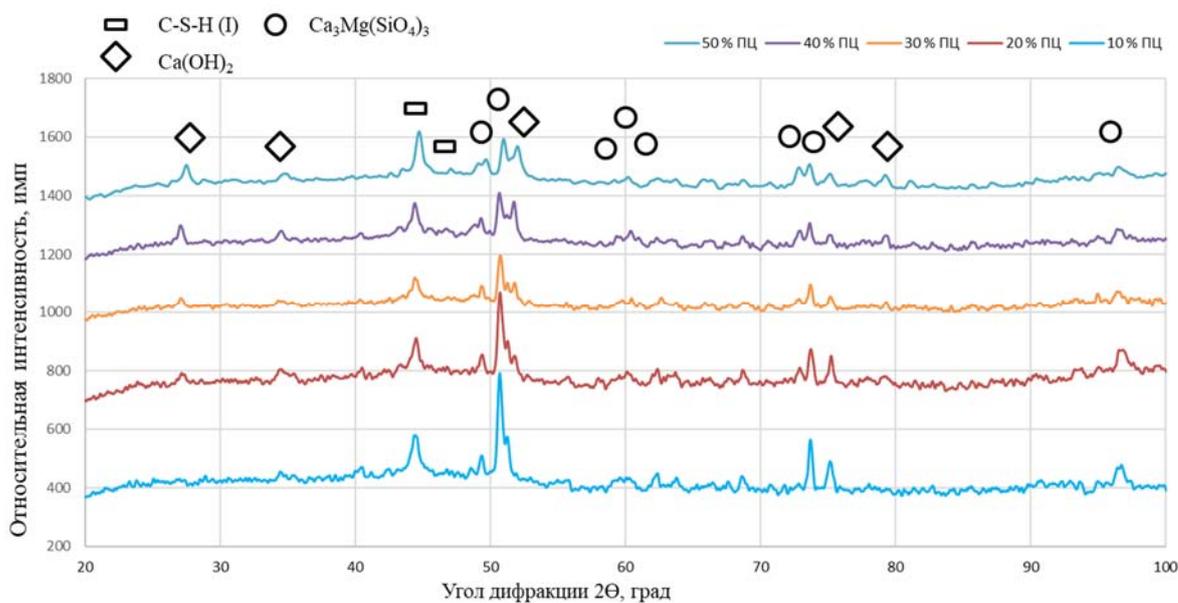


Рисунок 5.16 – Рентгенограммы образцов искусственных камней на основе системы шлак НЛМК – цемент

5.3.3 Изучение предела прочности при сжатии образцов искусственного камня

Данное исследование проводилось на образцах, которые выдерживались сроки, аналогичные предыдущим исследуемым материалам. Отмечается общее увеличение предела прочности при добавлении портландцемента в состав вяжущего. Исследуемый показатель у образцов на основе шлака ПАО «Северсталь» находится в пределах от 61 до 95 МПа, а у образцов на основе шлака НЛМК от 57 до 100 МПа. Результаты исследования предела прочности представлены в таблице 5.14.

Таблица 5.14 – Среднее значение предела прочности искусственного камня на основе системы шлак – цемент

Тип шлака	Количество цемента, массовых долей, %	Средний предел прочности на сжатие после 28 суток, МПа	Средний предел прочности на сжатие после 180 суток, МПа
ПАО «Северсталь»	10	61	78
	20	79	90
	30	80	99
	40	95	114
	50	82	95
НЛМК	10	57	75
	20	85	92
	30	86	103
	40	89	120
	50	100	123

Как видно из таблицы 5.14 предел прочности на сжатие зависит от содержания шлака комбината «Северсталь» экстремальным образом - максимальный показатель достигается при 40 массовых долей, % шлака и составляет 95 МПа. Полученное значение превосходит данный показатель у системы шлак – щелочной компонент, который составляет 46 МПа в 2 раза. Для системы на основе шлака НЛМК отмечается непрерывное увеличение предела прочности с добавлением портландцемента. Максимальное значение достигается при 50 массовых долей, % добавки и составляет 100 МПа, что в 1,7 раза превышает наибольший показатель у шлака с добавлением гидроксида натрия.

При долгосрочной выдержке образцов отмечается увеличение предела прочности на сжатие на 20 – 30 %. Прирост предела прочности у рассматриваемых образцов меньше по сравнению с системой шлак – зола-уноса, что демонстрирует высокий уровень гидратации

материала. Однако показатель прироста у системы шлак – щелочной компонент ниже, чем рассматриваемый.

Можно отметить, что предел прочности у цементов, которые подверглись обработке, значительно выше по сравнению с базовыми значениями, однако для рассматриваемой системы шлак – цемент механизм отличается [154 – 155].

В качестве объяснения повышения показателей прочности предложен механизм, состоящий из двух связанных процессов:

– на этапе обработки материала в ВЭГ–80 образуется большое количество частиц портландцемента с размером менее 1 мкм, расположенные либо на поверхности крупных частиц, либо в открытых порах цемента. При контакте с водой мелкие частицы, являясь более активными, гидратируются в первую очередь с изменением удельного объема, тем самым приводя к разрушению частицы шлака, что сопровождается открытием новых поверхностей, пригодных к гидратации, как показано на рисунке 5.17 [119].

– также при гидратации частиц портландцемента, в том числе с размером менее 1 мкм, образуется $\text{Ca}(\text{OH})_2$, данная реакция является эндотермической. Повышенная температура процесса совместно с высокой влажностью на первых этапах твердения искусственного камня способствует ускоренному образованию тоберморита.

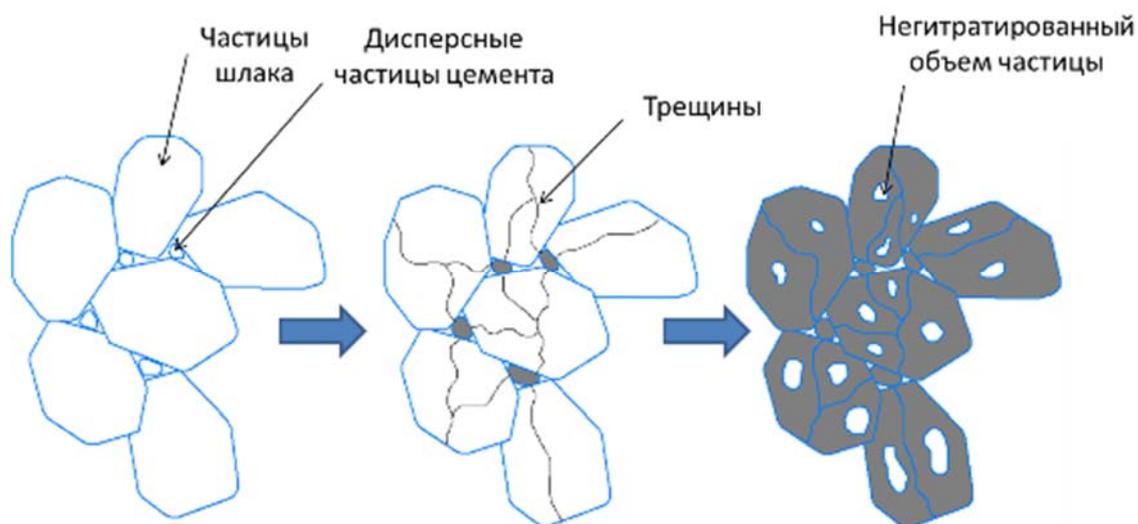


Рисунок 5.17 – Схема упрочнения искусственных камней при введении добавки портландцемента

Перечисленные факторы способствуют объемному протеканию процесса гидратации, повышая предел прочности образцов при сжатии.

Исследование плотностей образцов, представленное в таблице 5.15, показало, что с увеличением доли портландцемента кажущаяся плотность возрастает от 2,04 до 2,19 г/см³

и от 2,08 до 2,15 г/см³ у образцов на основе шлака ПАО «Северсталь» и НЛМК соответственно. Изменение этого показателя напрямую связано с количеством мелких частиц второго компонента системы, что позволяет получать структуру с меньшим содержанием дефектов и повышать кажущуюся плотность.

Таблица 5.15 – Кажущаяся и истинная плотность образцов бетонов системы шлак – цемент

Тип шлака	Количество цемента, массовых долей, %%	Кажущаяся плотность, г/см ³	Пикнометрическая плотность, г/см ³
ПАО «Северсталь»	10	2,04	2,49
	20	2,11	2,35
	30	2,17	2,27
	40	2,15	2,44
	50	2,19	2,46
НЛМК	10	2,08	2,78
	20	2,08	2,62
	30	2,13	2,51
	40	2,14	2,53
	50	2,15	2,47

5.4 Приготовление и исследование тонкодисперсных вяжущих

Бесклинкерные вяжущие на основе ДГШ имеют несколько неоспоримых преимуществ по сравнению с портландцементом. Помимо положительного влияния на экологию благодаря использованию промышленных отходов и повышенной энергетической эффективности процесса производства, они обладают важным показателем химической стойкости – сульфатостойкостью. Под сульфатостойкостью понимается способность цементного камня противостоять действию водных сред, содержащих сульфат-ионы. Данное свойство бесклинкерных вяжущих крайне важно при укреплении грунтов, строительстве дорог, аэродромов. Важно отметить, что применение данных вяжущих имеет особое значение при строительстве подземных транспортных сооружений, при котором воздействие сточных и подземных вод способно повредить структуру бетона. Для строительства подземных сооружений используются различные вяжущие материалы, но наибольший интерес получили тонкодисперсные материалы на основе бесклинкерных вяжущих. Применение тонкодисперсных вяжущих, изготовленных из ДГШ, способно повысить ресурс конструкций благодаря возможности реализации современных технологий ремонта [161].

Одним из наиболее востребованных направлений работ в дорожной отрасли РФ является ремонт и восстановление различных объектов инфраструктуры – асфальтобетонных покрытий, мостов, водоотводящих и защитных сооружений. В этой связи на сегодняшний день для использования в дорожном строительстве вяжущих и бетонов наиболее перспективными представляются, так называемые, особо тонкодисперсные минеральные порошки (ОТДП). Данные материалы применяются в первую очередь как активные минеральные добавки. Возможно их использование в качестве инертных наполнителей к цементам, присутствие в которых высокодисперсных частиц формирует более плотную упаковку, увеличивает стойкость к расслаиванию и связность исходной смеси, а при совместном действии с супер- или гиперпластификаторами повышает текучесть цементного теста. Также введение ОТДП ускоряет процесс твердения, при ремонте объектов увеличивает прочность бетона и цементного камня.

ОТДП в основном состоят из частиц размером менее 16 мкм, что обуславливает высокие затраты на получение данного материала. В связи с этим при изготовлении бетонов в качестве вяжущих ОТДП практически не используются. [161].

В случаях, когда в объектах дорожной инфраструктуры требуется ремонт подземных частей сооружений, возникает потребность в специфических приемах реставрации и увеличения служебных характеристик фундаментов, созданных из каменных, грунтовых, бетонных или железобетонных материалов. Как показала практика строительства, весьма эффективным в качестве пропиток проявило себя особо тонкодисперсное вяжущее (ОТДВ), приготовленное в виде водной суспензии [162, 163]. ОТДВ представляет собой минеральный материал с медленно изменяющимся гранулометрическим составом, обладающий гидравлическими свойствами. Данное вяжущее получается методом газовой (как правило, воздушной) сепарации портландцемента. В состав ОТДВ входят портландцементный клинкер, различные минеральные добавки и регуляторы твердения [164, 165]. В газо- и нефтедобывающей промышленности ОТДВ применяется как добавка к тампонажным растворам для достижения повышенной ранней прочности, при ремонтных работах и герметизации слоев.

5.4.1 Характеризация микроцементов

В 1995 году в ФРГ поступил на строительный рынок материал под торговой маркой «Микродур», который представлял собой высокодисперсное минеральное вяжущее. Основным назначением «Микродур» являлось изготовление так называемых

инъекционных суспензий. Последним свойственна значительная пенетрационная способность, обусловленная правильным формированием фракционного состава [160]. Суспензии «Микродур» в воде характеризуются водовяжущим отношением в интервале 0,7 – 7. В зависимости от конкретной области применения данный материал использовался для упрочнения и уплотнения природных грунтов, оснований различных фундаментов, а также при возведении объектов транспортной инфраструктуры. «Микродур» применялся для восстановления служебных характеристик бетонных, железобетонных и каменных сооружений в строительстве.

Начиная с 1998 года торговая марка «Микродур» применяется в Российской Федерации. Производится «Микродур» путем воздушной сепарации цемента СЕМ 1 52.5 (ПЦ ДО М600). В таблице 5.16 приведены характеристики гранулометрических составов выпускаемых марок цемента.

Таблица 5.16 – Состав цементов «Микродур», выпускаемых в РФ

Разновидность цемента	Количество частиц диаметром, %						Удельная поверхность, (по Блайну), см ² /г	Водопо- требность, %
	≤ 2 мкм	≤ 4 мкм	≤ 6 мкм	≤ 9,5 мкм	≤ 16 мкм	≤ 24 мкм		
R – S	17	34	49	68	90	95	8000	34
R – F	19	45	60	80	95	–	12000	39
R – U	25	55	78	95	–	–	16000	47
R – X	45	80	95	–	–	–	22000	–

Для сравнения дисперсность гранулометрического состава цемента марки 500 определяется весовым процентом $d_{95} < 50,0$ мкм. Характеристики различных марок «Микродур» приведены в таблице 5.17.

Таблица 5.17 – Прочностные свойства цемента марки «Микродур»

Марка «Микродур»	Прочность, МПа				Насыпная плотность, г/см ³	Абсолютная плотность, г/см ³
	1 сутки	2 сутки	7 сутки	28 сутки		
R – F	5	15	45	65	0,7	2,9
R – U	10	35	60	70	0,7	2,9
R – X	25	45	60	70	0,7	2,9

Главной областью применения цемента марки «Микродур» является гидроизоляция и укрепление стен и фундаментов объектов транспортной инфраструктуры при их реставрации, ремонт бетонных и каменных конструкций, повышение служебных характеристик оснований. Этот материал также используется при возведении опорных

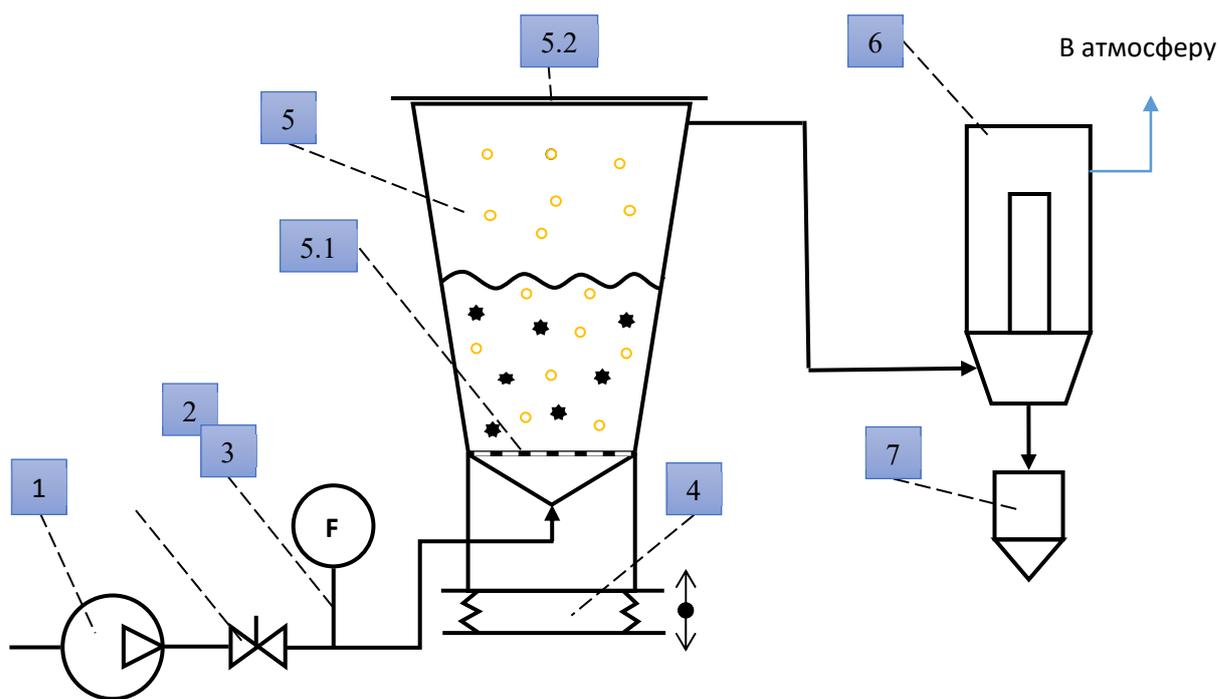
сооружений для струйной цементации, суть которой состоит в бурении скважины и подаче в нее цементного раствора под давлением $5 \cdot 10^7$ Па. В ходе данного процесса наблюдается перемешивание грунта и раствора, а после твердения всей массы формируется упрочненная колонна опорного сооружения. С помощью данной технологии возможно укрепление самых разнообразных грунтов. К недостаткам относятся высокие требования к свойствам цемента для изготовления раствора.

Суспензии с цементом марки «Микродур» обладают рядом несомненных преимуществ по сравнению с существующими жидкими препаратами для двух- и однорастворной силикатизации, а также полимерными материалами с использованием карбомидной, эпоксидной или финолформальдегидной составляющих. К достоинствам таких суспензий относятся: долговечность, качество инъекции, однородность по составу, высокая адгезия к бетонным и каменным конструкциям, простая и доступная в реализации технология изготовления суспензии и ее последующие инъектирования, экологическая чистота.

Проведенные исследования были направлены на создание аналога данного известного на рынке импортного продукта на основе измельченного и отсепарированного по фракциям ДГШ.

5.4.2 Получение тонкондисперсных вяжущих на основе ДГШ

Для проведения классификации частиц молотых доменных шлаков с применением данной установки соблюдалась последовательность: вяжущее на основе шлака после помола с применением ВЭГ–80 загружается в лабораторную установку для воздушной классификации, разработанную на предприятии «Крона-СМ», схема которой представлена на рисунке 5.18.



★ – SiC ○ – Доменный гранулированный шлак

1 – Компрессор, 2 – Вентиль регулировки воздуха, 3 – Прибор измерения расхода воздуха, 4 – Вибростол, 5 – Камера псевдооживения (КПО), 5.1 – Решетка воздухораспределительная, 5.2 – Крышка, 6 – Фильтр рукавный, 7 – Бункер деловой фракции

Рисунок 5.18 – Схема лабораторной установки для воздушной классификации

Для более эффективного разделения агломератов частиц, образующихся при помоле, совместно с доменным гранулированным шлаком в камеру псевдооживения вводился инертный, высокопрочный порошок карбида кремния (с размером частиц 0,8 – 1,2 мм и твердостью по шкале Мооса 9,5) фракции 0,8 – 1,2 мм. В процессе псевдооживенного кипения SiC перетирает агломераты доменного гранулированного шлака, тем самым позволяя наиболее мелким частицам свободно перемещаться с воздушным потоком в сторону фильтра.

При проведении измельчения и классификации ДГШ образовывалось три различные фракции материала. Наиболее крупные частицы оставались в КПО, частицы среднего размера оседали в воздухопроводах установки, а ключевая фракция собиралась на фильтре. Все полученные фракции исследовались методами электронной сканирующей микроскопии и лазерной дифракции.

5.4.3 Применение ВЭГ-80 для приготовления тонкодисперсных вяжущих на основе ДГШ

Для установления принципиальной возможности производства тонкодисперсных вяжущих материалов с требуемыми размерными характеристиками были использованы уже рассмотренные шлаки ПАО «Северсталь» и ПАО НЛМК. Применялась комбинированная схема получения конечного материала, которая включала в себя предварительное измельчение с использованием ВЭГ-80 и последующая воздушная классификация. Для оценки влияния первой стадии данного процесса были получены образцы шлаков со временем обработки в ВЭГ-80 в течение 5, 10 и 15 минут. Условия получения и обозначение данных образцов приведены в таблице 5.18. Все полученные образцы исследовались методами лазерной дифракции и электронной микроскопии.

Таблица 5.18 –Обозначение образцов

Время обработки, мин	Принятое обозначение	
	«Северсталь», г. Череповец	НЛМК, г. Липецк
5	Ч5	Л5
10	Ч10	Л10
15	Ч15	Л15

5.4.4 Морфология образцов предварительной партии

При исследовании микроструктуры образцов, результаты которого показаны на рисунке 5.19, определено, что повышение времени обработки материала с 5 до 10 минут оказывает значительное влияние на размеры частиц обрабатываемых шлаков двух типов за счет большего количества контактов между материалом и размольными телами. При этом дальнейшее увеличение времени обработки до 15 минут не приводит к существенному изменению микроструктуры образцов, так как, предположительно, достигается предельный размер морфологических составляющих.

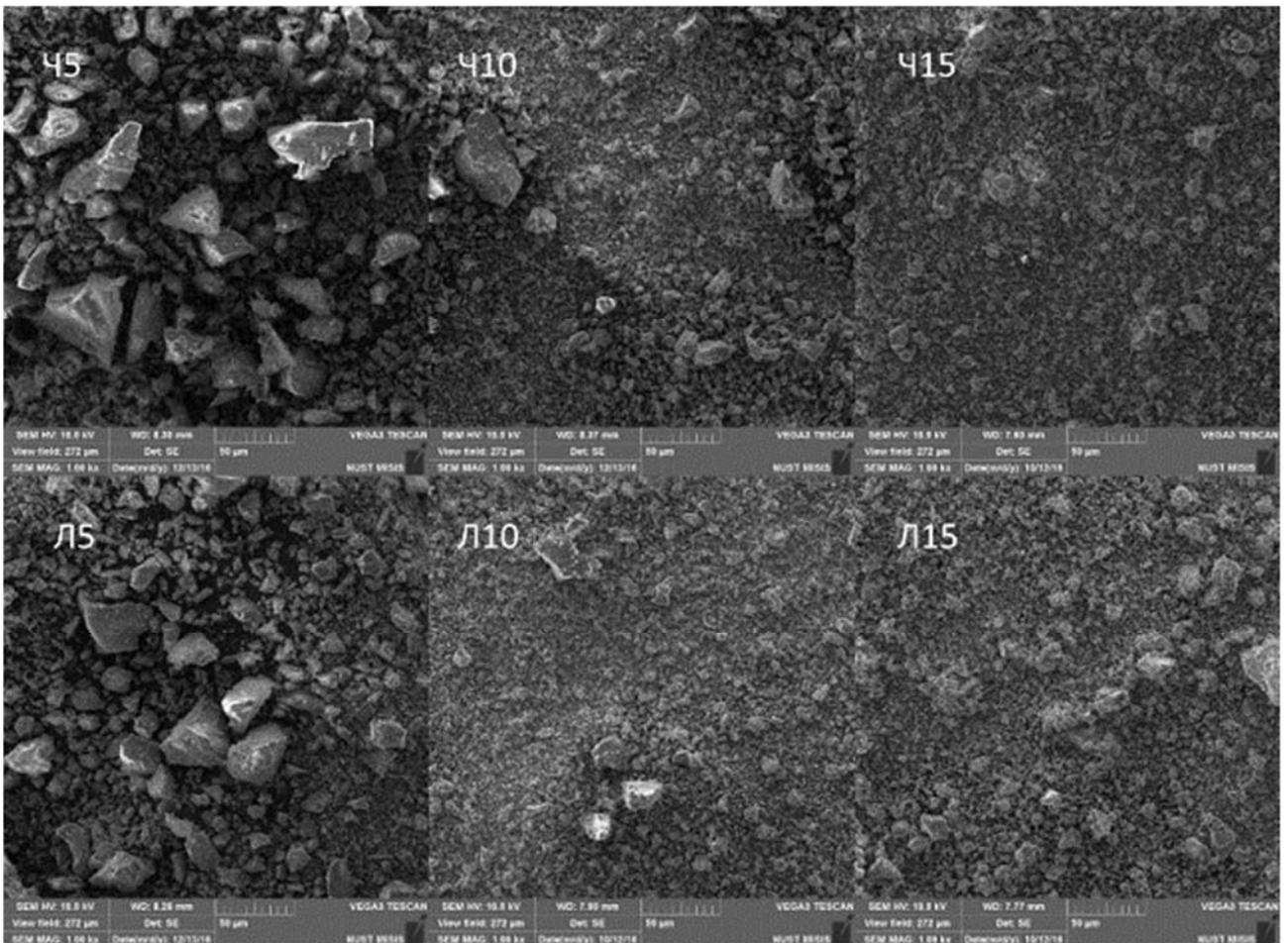


Рисунок 5.19 – СЭМ-микрофотографии тонкодисперсного вяжущего на основе ДГШ комбинатов «Северсталь» и НЛМК

Результаты исследования гранулометрического состава образцов, полученных при увеличении времени обработки шлаков в ВЭГ–80 с 5 до 15 минут, показаны на рисунке 6.5. Гистограммы, приведенные на рисунке 5.20, демонстрируют характерное смещение максимума распределения в сторону уменьшения среднего размера при повышении времени нахождения шлака в реакторе ВЭГ–80. Данная закономерность характерна для двух исследуемых типов шлаков. Также отмечается смещение верхней границы распределения с 60 до 25 мкм для шлака ПАО «Северсталь» и с 90 до 35 мкм для шлака НЛМК.

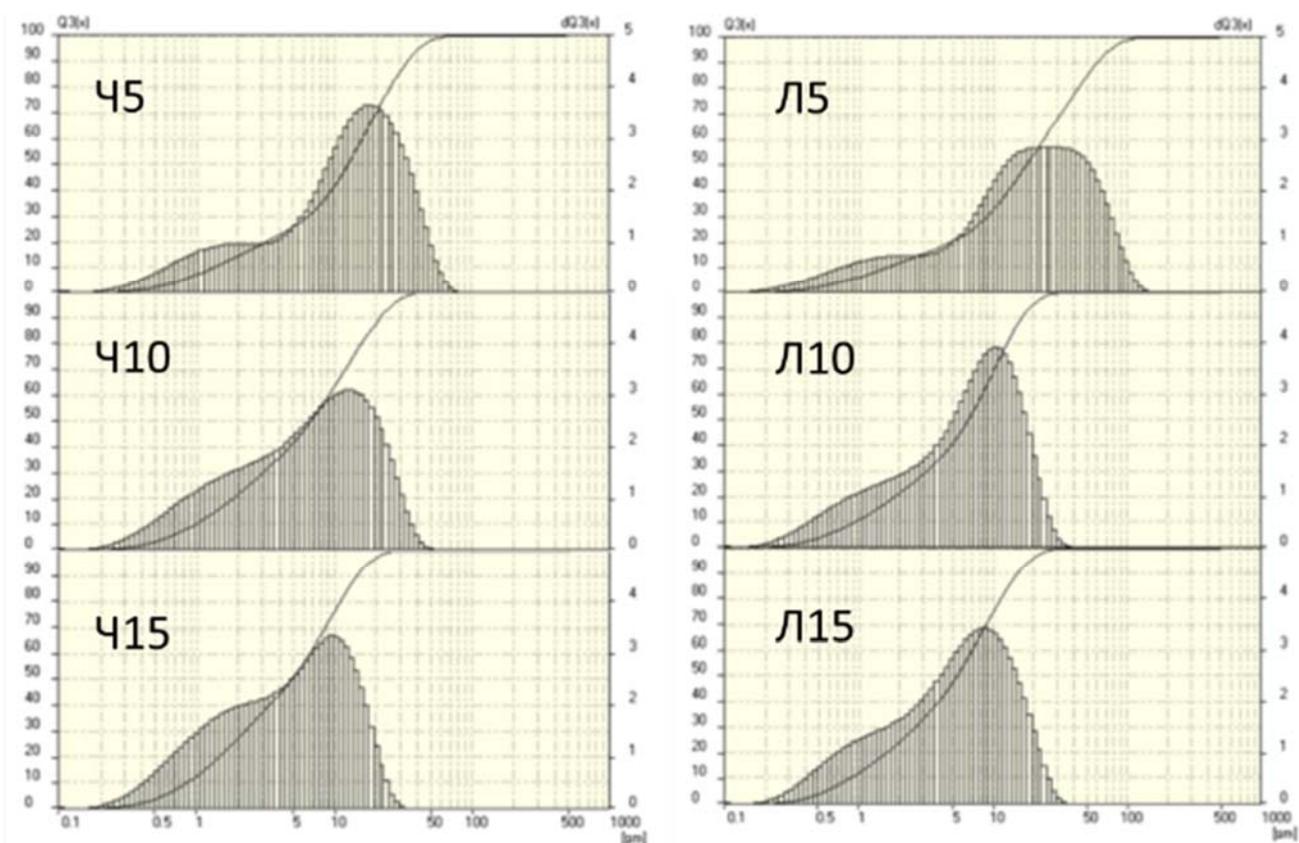


Рисунок 5.20 – Распределения по размерам частиц молотого ДГШ ПАО «Северсталь» и НЛМК

Исследование гранулометрического состава образцов позволило определить изменение среднего размера частиц при варьировании времени обработки в ВЭГ–80, результаты представлены в таблице 5.19. Установлено, что для шлака ПАО «Северсталь» средний размер частиц шлака при увеличении периода обработки с 5 до 15 минут изменяется от 15,2 до 6,4 мкм, а для шлака НЛМК от 16,1 до 6,8 мкм. Кроме того, было определено содержание частиц с размером, превышающим 16 мкм, так как данный показатель является ключевым для тонкодисперсных вяжущих. Изменение времени обработки ДГШ позволяет сократить долю частиц, которые имеют размер более 16 мкм, с 40 – 50 до 8 %. Однако, изменение только лишь этого фактора не позволяет добиться получения готового материала, отвечающего требованиям, предъявляемым к тонкодисперсным вяжущим.

Таблица 5.19 – Сравнение результатов анализа гранулометрического состава

Образец	Время обработки	Средний размер частиц, мкм	Доля частиц с размером более 16 мкм, %
Ч	5	15,2	40
	10	9,1	20
	15	6,4	8

Л	5	16,1	55
	10	7,7	10
	15	6,8	8

5.4.5 Применение воздушной классификации и исследование конечного материала

Для разделения предварительного полученного продукта использовалась установка для воздушной классификации. Классификация образцов Ч5 и Л5 производилась с добавлением инертного материала SiC, так как проведенные исследования гранулометрического состава показали, что данные системы имеют значительное количество крупных частиц, которые могут препятствовать выделению ключевой фракции.

Результаты определения степени эффективности предложенного метода, полученные путем изучения величины выхода классифицированной тонкодисперсной фракции, представлены в таблице 5.20.

Таблица 5.20 – Значения выхода классифицированной тонкодисперсной фракции

Наименование образца	Количество частиц, массовая доля, %			Общее количество материала за вычетом потерь	
	Фильтр	Воздухопровод	КПО		
Л	5	12,45	12,10	73,65	98,20
	10	38,34	37,33	22,48	98,15
	15	35,53	37,68	26,11	99,32
Ч	5	9,90	10,15	78,60	98,65
	10	34,75	35,39	26,33	96,48
	15	40,19	39,24	20,15	99,58

Приведенные в таблице количественные результаты выхода после классификации дисперсной фракции показывают, что варьирование времени воздействия в аппарате ВЭГ–80 позволяет изменять долю продукта преимущественного размера. Можно отметить, что режимы синтеза образцов Ч5 и Л5 неэффективны с точки зрения получения высокой доли выхода наиболее дисперсной фракции, содержание которой составляет лишь 10 – 12 массовых долей, %. При этом применение материалов с большим временем обработки в аппарате ВЭГ–80, например, 10 и 15 минут, позволяет увеличить количество мелкой фракции до 30 – 40 массовых долей, %.

Результаты исследования микроструктуры разделенных образцов представлены на рисунках 5.21 и 5.22, на которых приведены микрофотографии образцов Ч5, Ч15, Л5, Л15.

При анализе материалов на основе шлака ПАО «Северсталь» можно отметить, что применение воздушной классификации позволило отделить значительную часть крупных

частиц с размером более 10 – 20 мкм от ключевого продукта, который собирался на фильтре. Однако в отсепарированном образце Ч5 присутствуют частицы с размером более 20 мкм, в отличие от материала Ч15. Также можно отметить, что внешний вид частиц, оставшихся в КПО, для образцов Ч5 и Ч15 имеет существенные различия, в частности, у материала с меньшим временем обработки средний размер структурных единиц составляет 30 – 60 мкм. Поверхность частиц, полученных при обработке 15 мин, содержит большее количество дефектов, а сами частицы имеют размер 10 – 30 мкм.

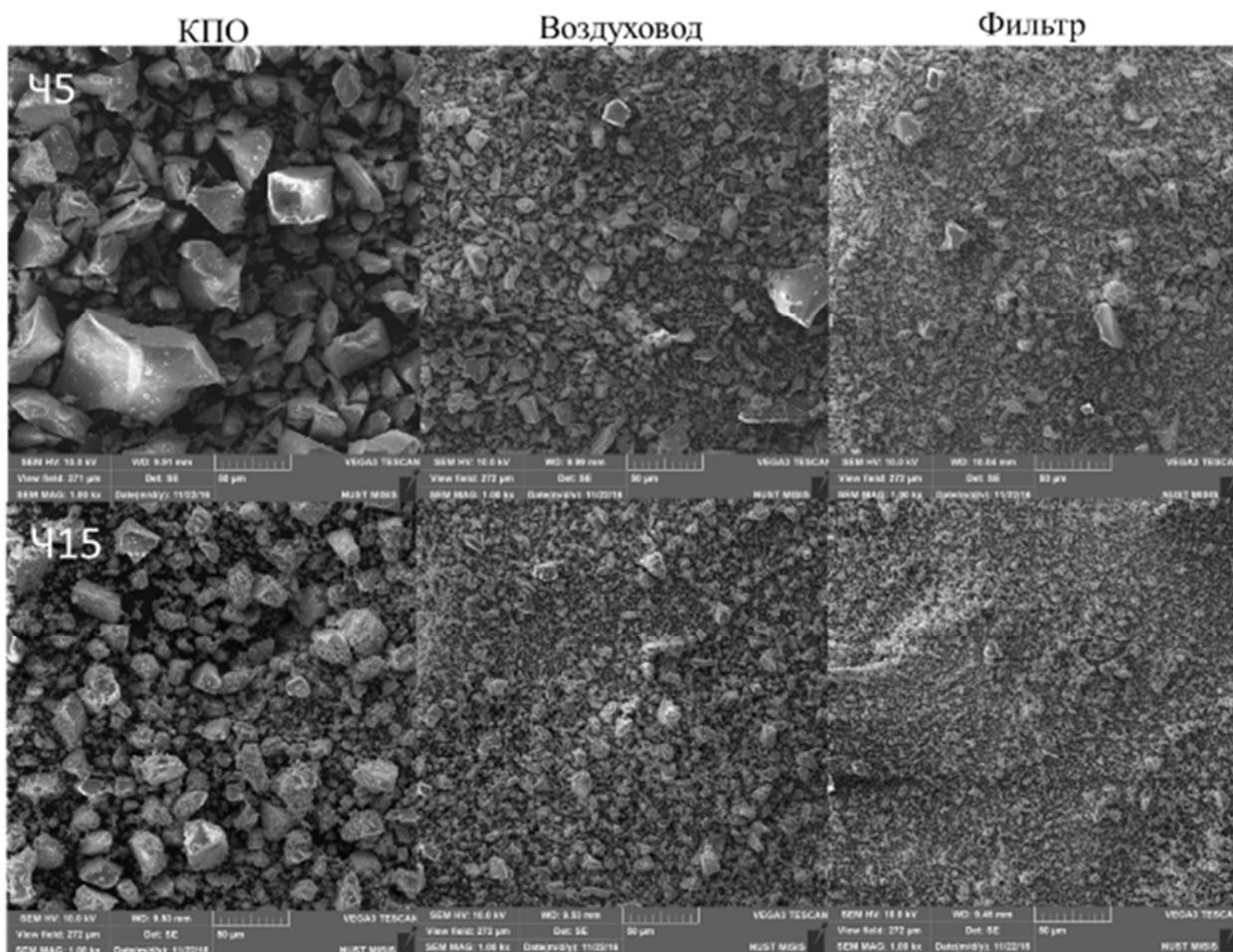


Рисунок 5.2121 – Микрофотографии различных фракций материала на основе шлака ПАО «Северсталь»

Результаты исследования фракционированных материалов на основе шлака НЛМК с применением электронной микроскопии демонстрируют схожесть с образцами на основе шлака ПАО «Северсталь». В частности, размер частиц фракции образца Л5, при классификации оседающей на фильтре, равен менее 10 мкм. Одновременно в данной фракции наблюдается небольшое количество частиц с размером порядка 20 – 30 мкм. Фракция с фильтра у образца Л15 не имеет в своем составе частиц с данным размером. Также различаются материалы, которые остались в КПО. Частицы образца Л5 имеют

размер на уровне 40 – 60 мкм, в отличие от образца Л15, в составе которого присутствуют частицы до 50 мкм, обладающие более дефектной поверхностью.

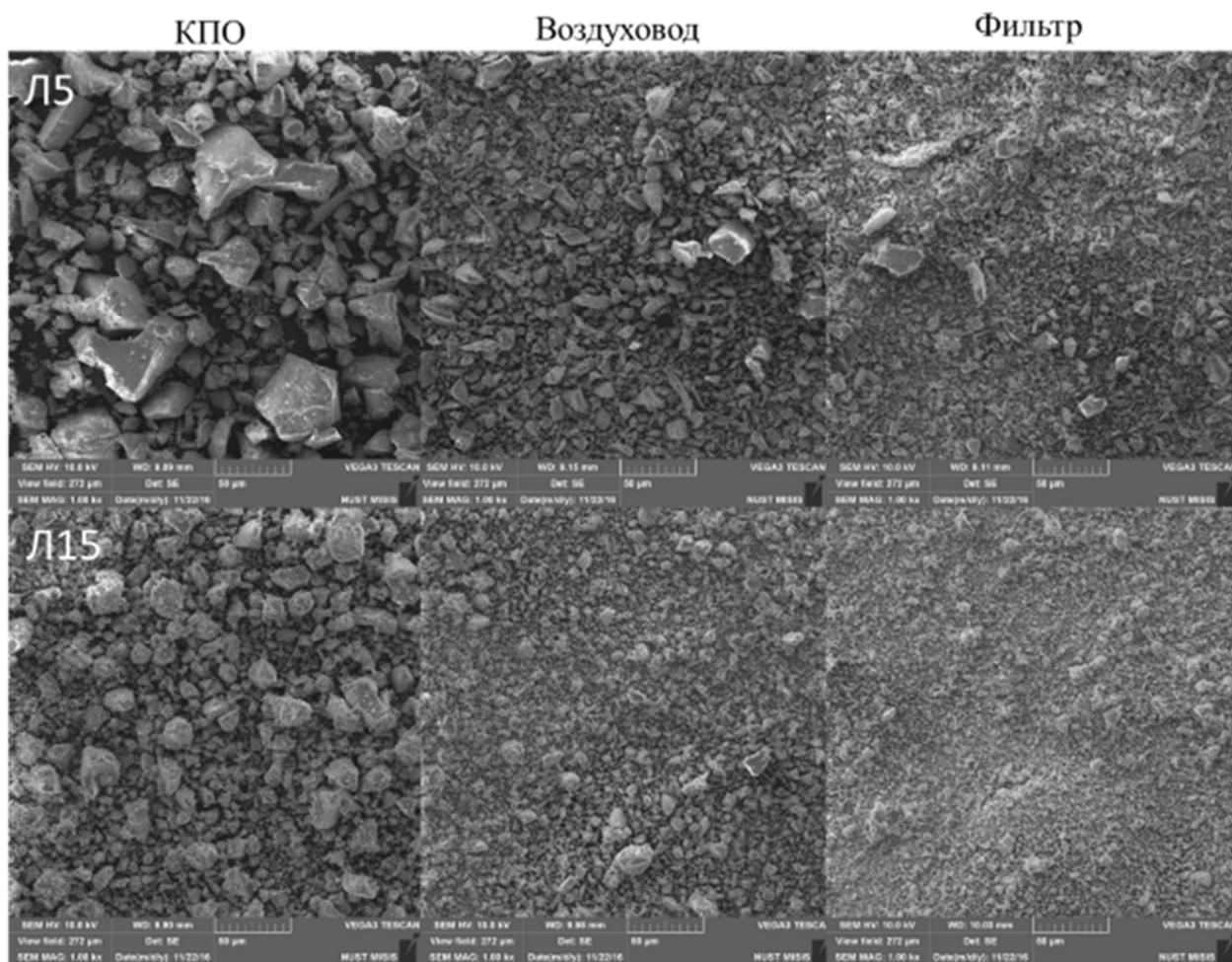
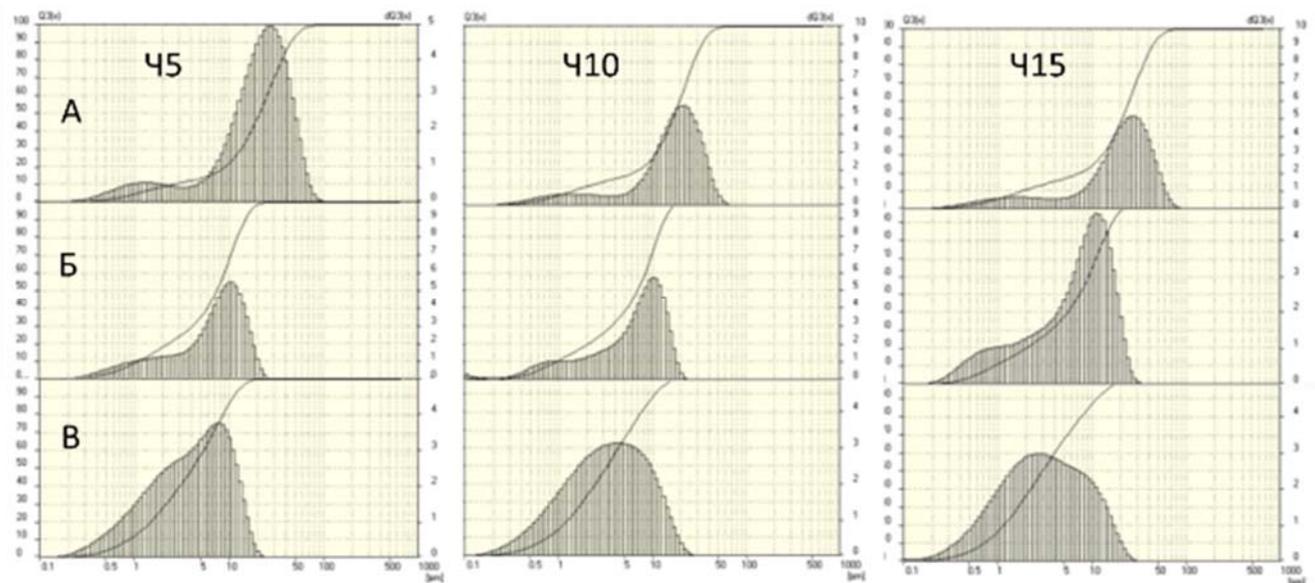


Рисунок 5.22 – Микрофотографии различных фракций материала на основе шлака ПАО НЛМК

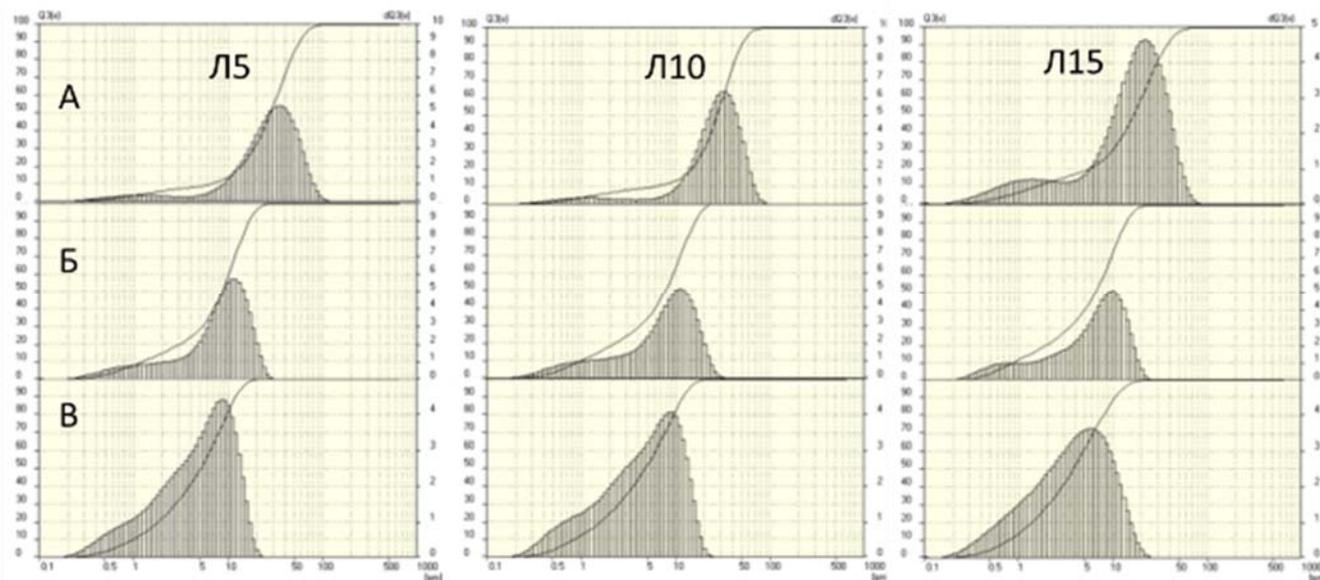
На рисунке 5.23 приведены гистограммы распределения по размерам частиц ДГШ комбината «Северсталь», полученные после классификации материала. Образец крупной фракции получен из КПО. Как можно видеть из представленных результатов, распределение частиц по размерам является широким и бимодальным. Абсцисса левого максимум равна 2 мкм, правого – на 20 мкм. Появление небольшого пика на значении 2 мкм может быть связано с присутствием в материале включений с большой удельной поверхностью. Также можно видеть, что кривая распределения по размерам фракции, оседающей на воздухопроводах, уже, чем у фракции с КПО. Средний размер частиц составляет порядка 16 мкм. При этом в образце наблюдаются включения размером 20 мкм. Фракция, при классификации оседающая на фильтре, представляет собой совокупность частиц размером менее 16 мкм. Таким образом, можно заключить, что продолжительность обработки образцов ДГШ существенно изменяет величину среднего размера частиц, наблюдающуюся после классификации.



а) остаток КПО, б) воздухопровод, в) фильтр
 Рисунок 5.23 – Распределение по размерам частиц образца Ч15

На рисунке 5.24 приведены гистограммы распределения по размерам всех частей образца ДГШ НЛМК, полученные после классификации материала на лабораторной установке. Как видно из полученных данных, в изученных образцах самой крупной является фракция, которая осадилась в КПО. Этот же результат получен при исследовании данных материалов методом РЭМ. Установлено также, что распределение по размерам этой фракции образца является бимодальным и широким. Одна из мод распределения очень небольшая. Можно предположить, что этот максимум распределения формируют частицы размером 1 мкм.

На микрофотографиях с названиями Л5, Л10, Л15 представлена крупная фракция образцов. В данном случае также отмечается, что кривая распределения по размерам фракции, оседающей на воздухопроводах, уже, чем у фракции с КПО. Значительно меньше средняя величина частиц. В материалах наблюдаются как микронные, так и некоторое количество включений с размером порядка 20 мкм. На фильтре оседает наиболее мелкая фракция, размер частиц которой равен менее 16 мкм. У данной части образца рост продолжительности обработки изменяет вид кривой распределения по размерам. У образца Л5 средний размер частиц, классифицированных на фильтре, составляет 9 мкм, что больше, чем у Л15 – 6 мкм.



а) остаток КПО, б) воздухопровод, в) фильтр
 Рисунок 5.24 – Распределения по размерам частиц образца Л5, Л10, Л15

Средние размеры частиц различных фракций приведены в таблице 5.21. Представленные данные демонстрируют уменьшение среднего размера частиц различных фракций с увеличением времени обработки шлаков с применением ВЭГ-80.

Таблица 5.21 – Средний размер частиц классифицированных образцов

Образец		Средний размер частиц, мкм		
		КПО	Воздухопровод	Фильтр
Л	5	30,6	8,9	5,9
	10	28,4	8,3	5,7
	15	18,5	6,9	4,8
Ч	5	23,5	7,8	5,1
	10	22,2	7,1	4,6
	15	17,9	8	4,6

Более детальный анализ гранулометрического состава, проведенный для установления количества частиц размера, требуемого для микроцементов, представлен в таблице 5.22. Установлено, что при обработке исходного материала в течение 10 – 25 минут удается получить вяжущее, в котором доля частиц с размером менее 9,5 мкм составляет 89 %, что соответствует показателю марок R – S и R – F для цементов «Микродур». Удельная поверхность полученных материалов также соответствует характеристикам микроцементов.

Таблица 5.22 – Фракционный состав материалов после классификации

Название образца	Место отбора	Количество частиц диаметром, объёмных долей, %						Удельная поверхность, м ² /г
		менее 2 мкм	менее 6 мкм	менее 9,5 мкм	менее 16 мкм	менее 20 мкм	менее 25 мкм	
Л5	Фильтр	22	58	80	99	100	100	2,4
	Воздухопровод	15	32	55	90	95	100	1,8
	КПО	7	9	12	22	25	45	0,7
Л10	Фильтр	22	58	80	99	100	100	2,7
	Воздухопровод	18	40	60	90	99	100	2,1
	КПО	8	10	12	24	32	45	0,8
Л15	Фильтр	30	68	89	99	100	100	3,1
	Воздухопровод	22	48	70	95	99	100	2,4
	КПО	12	22	28	48	68	74	1,3
Ч5	Фильтр	22	65	85	99	100	100	2,8
	Воздухопровод	20	42	64	92	99	100	2
	КПО	8	12	20	38	48	60	0,9
Ч10	Фильтр	34	72	89	99	100	100	3,3
	Воздухопровод	20	44	64	89	99	100	2,5
	КПО	12	18	25	50	62	74	1,2
Ч15	Фильтр	38	72	89	99	100	100	3,6
	Воздухопровод	20	44	64	89	99	100	2,2
	КПО	12	18	24	38	50	62	1,2

На примере материала, полученного с применением шлака ПАО «Северсталь», был проведен элементный анализ фракций, извлеченных с КПО и фильтра. Результат исследования элементного состава представлен в таблице 5.23. При анализе составов установлено, что рассматриваемые составляющие имеют сопоставимый элементный состав.

Таблица 5.23 – Элементный состав различных фракций

Элемент	Содержание, атомных долей, %	
	КПО	Фильтр
O	60,14	61,08
Na	0,4	0,3
Mg	5,82	5,39
Al	4,15	3,85
Si	11,84	11,01
S	0,54	0,48
K	0,27	0,28

Ca	16,22	17,27
Ti	0,41	0,35
Fe	0,2	–

5.5 Выводы по пятой главе

Получены серии образцов вяжущих на основе двух типов шлаков с добавлением добавки NaOH от 1 до 5%. Проведенные исследования показывают, что при совместной обработке щелочным компонентом не происходит изменения фазового состава образцов. Так же установлено, что добавление щелочного компонента не оказывает влияния на процесс помола доменных гранулированных шлаков в аппарате вихревого слоя.

С применением данных вяжущих материалов были получены серии образцов искусственных камней. Для сравнения эффективности метода добавления щелочного компонента также была приготовлена серия образцов с добавлением гидроксида натрия через раствор. Полученные образцы выдерживались в климатической камере при температуре не менее 20°C и влажности не менее 90%.

Проведенные исследования предела прочности приготовленных искусственных камней показали, что прочность материала варьируется в интервале от 17 до 46 МПа для шлака ПАО «Северсталь» и от 17 до 70 МПа для шлака НЛМК. Отмечается, что при добавлении щелочного компонента через раствор, предел прочности образцов повышается с 42 до 46 МПа для шлака ПАО «Северсталь» и с 54 до 60 МПа для шлака НЛМК.

Проведенные исследования фазовых составов образцов показали наличие фаз типа С-S-H. Кроме того, термогравиметрические исследования позволили установить, что повышение количества щелочного компонента увеличивает долю гидратированных соединений.

Приготовлены вяжущие материалы системы шлак – цемент с использованием сырья двух рассматриваемых предприятий и 10 – 50 масс.% портландцемента М500. Проведено исследование полученных вяжущих материалов методами растровой микроскопии и светорассеяния. Установлено, что повышение количества портландцемента в составе образцов приводит к уменьшению среднего размера частиц системы с 30 мкм до 15 мкм, что объясняется процессами домола цемента, что, в свою очередь, отражается на прочностных свойствах продукта.

Приготовлены массивные образцы искусственных камней на основе шлак – цемент. Проведены исследования предела прочности образцов, в ходе которых установлено, что наибольшая прочность для шлака ПАО «Северсталь» достигается при 40 масс. % цемента и составляет 95 МПа, а для шлака НЛМК при 50 масс.% и составляет 100 МПа.

Увеличение прочности по сравнению с исходными материалами может быть объяснено процессами совместного помола цемента и шлака.

Получены образцы вяжущих материалов и искусственных камней на основе системы шлак-зола –уноса. Количество золы – уноса составляло от 10 до 50 масс.%. При добавлении золы-уноса происходит уменьшение среднего размера части с 30 до 10 мкм и увеличение удельной поверхности за счет вклада диоксида кремния.

Исследование прочностных свойств искусственных камней показало, что наиболее оптимальное количество золы-уноса, при котором удается достигнуть предела прочности 49 и 87 МПа для шлака ПАО «Северсталь» и НЛМК соответственно, составляет 20 %.

Показана возможность получения импортозамещающих тонкодисперсных вяжущих материалов на основе доменных гранулированных шлаков. Установлено, что применение шаровой мельницы с последующей воздушной классификацией не позволяет получить материал с требуемой дисперсностью. Применение дополнительной обработки в планетарной мельнице позволяет добиться размерных параметров, предъявляемых к микроцементом, однако количество годного материала не позволяет рассматривать данный метод как коммерчески возможный. Установлено, что с применением обработки шлака в ВЭГ-80 и последующей классификацией удастся получить материал со средним размером частиц не более 10 мкм, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к микроцементом.

6 Практическое применение вяжущих на основе гранулированных шлаков

6.1 Разработка автоматического модуля смешения и гомогенизации на основе ВЭГ

Результаты проведенных исследований по использованию лабораторной установки вихревой электромагнитной гомогенизации легли в основу полупромышленной установки, спроектированной и изготовленной компанией НПП «Интор» (г. Новочеркасск).

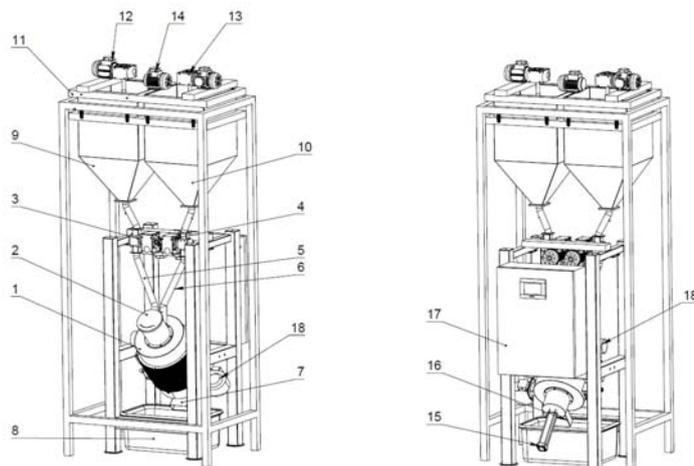
Одним из результатов прикладной значимости представленных данных является разработка и изготовление масштабированного вихревого электромагнитного гомогенизатора и автоматического модуля дозирования, что позволяет внедрить данное устройство в промышленные линии по производству минеральных вяжущих с применением доменных гранулированных шлаков.

Масштабированный модуль ВЭГ-160, изготовленный НПП «Интор» (г. Новочеркасск), выполнен в виде стального сварного каркаса, к которому крепятся трехфазный индуктор, силовой шкаф управления. К трехфазному индуктору крепится воздушная турбина, предназначенная для непрерывного охлаждения. Принцип действия прибора аналогичен применяемому в данной работе ВЭГ-80, однако он имеет существенно больший объем рабочей камеры. Сравнительные характеристики приборов показаны в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Сравнительные характеристики ВЭГ-80 и ВЭГ-160

Параметр	ВЭГ-80	ВЭГ-160
Диаметр рабочей зоны, мм	67	140
Объем рабочей зоны, л	0,63	6
Напряжение питания, В	220	380

На основе ВЭГ-160 был изготовлен автоматизированный модуль, схема которого представлена на рисунке 6.1, состоящий из бункеров исходных компонентов, дозаторов и системы выгрузки. Программное обеспечение модуля позволяет изменять состав конечного материала путем регулирования скорости подачи компонентов за счет варьирования количества оборотов шнековых дозаторов.



1 – ВЭГ-160, 2 – технологическое окно, 3 – дозатор №1, 4 – дозатор №2, 5 – трубопровод №1, 6 – трубопровод №2, 7 – отверстие для выгрузки материала, 8 – емкость для выгрузки материала, 9 – бункер №1, 10 – бункер №2, 11 – подвесная рама, 12 – привод побудителя №1, 13 – привод побудителя №2, 14 – вибратор, 15 – пневмоцилиндр для выгрузки материала, 16 – механизм выгрузки материала, 17 – силовой шкаф с управляющим блоком, 18 – система воздушного охлаждения

Рисунок 6.1 – Схематическое изображение автоматизированного модуля

Система выгрузки материала выгрузки материала включает в себя пневмоцилиндр, при открытии которого стержни, находящиеся внутри реакционной зоны, фиксируются постоянным магнитным полем на внутренней поверхности устройства.

Предложенный вариант модуля позволяет обеспечивать производительность до 1500 кг в сутки, что может быть достаточным при производстве специальных минеральных вяжущих для особых типов конструкций.

Полученные с использованием описанной полупромышленной установки образцы минерального вяжущего на основе доменного гранулированного шлака были использованы для изготовления опытной партии бетона в г. Архангельск в рамках апробации практических результатов работы.

6.2 Применение вяжущего на основе ДГШ для упрочнения грунтов

Дорожная отрасль является одним из приоритетов развития любой промышленно развитой страны, поскольку транспортное сообщение играет большую роль не только в экономике, но и в социальной жизни общества. Разработка методик производства недорогих и эффективных минеральных вяжущих для дорожного строительства являлось одной из основных задач представленной работы.

Технология строительных работ с использованием создания дорожных одежд на основе местного грунта является одним из наиболее перспективных направлений развития

дорожного строительства. Прежде всего, эта технология позволяет экономить не менее 80 % материалов дорожной одежды, снизить стоимость и трудозатраты соответственно на 60 и 70 %, увеличить производительность и темпы строительства в 2 – 2,5 раза, уменьшив тем самым сроки строительства [156]. Схематическое изображение процесса стабилизации грунтов с применением минеральных вяжущих и результат укрепления показаны на рисунке 6.2.

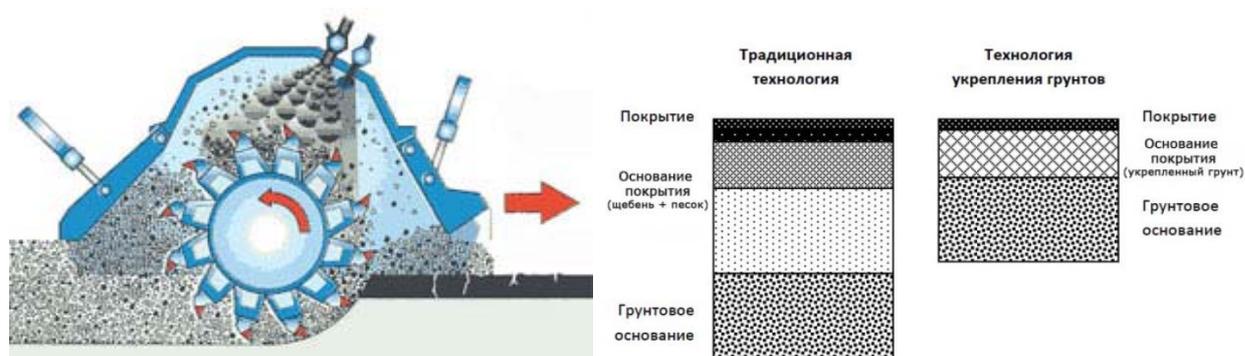


Рисунок 6.2 – Схематическое изображение процесса укрепления грунта и результат

И, хотя по традиционной технологии построено около 95 % всех дорог, а дорог с основаниями из укрепленных грунтов менее 5 %, этого вполне достаточно, чтобы оценить целесообразность и экономическую выгоду применения дорожных одежд из укрепленных грунтов.

Важной особенностью оснований из укрепленных грунтов является более высокая степень длительной ровности дорожных и аэродромных одежд, чем при дискретных материалах (щебень, песок). Следовательно, при основаниях из укрепленных грунтов увеличивается эксплуатационная скорость и деформационная способность дорожных одежд, уменьшаются эксплуатационные расходы [156].

Технология стабилизации и укрепления природных грунтов разработана и применяется достаточно давно – более 80 лет. В числе мировых лидеров по созданию и внедрению данных процессов в процесс строительства различных покрытий был СССР. Но, из-за отсутствия необходимой отечественной техники, он не занял достойного места. В данный момент вся необходимая техника широко представлена различными производителями. Основным сдерживающим фактором является отсутствие эффективных и недорогих минеральных вяжущих, альтернативных портландцементу и обладающих повышенными показателями водостойкости и морозостойкости.

6.2.1 Исследования грунтов

В качестве укрепляемого грунта был выбран наиболее распространенные и, вместе с тем, наиболее трудно укрепляемые глинистые грунты. В качестве грунта был взят Кольцовский грунт (г. Новосибирск). Содержание различных соединений в Кольцовском грунте можно видеть в таблице 6.2.

Таблица 6.2 – Количественный состав Кольцовского грунта, в массовых долях, %

Соединение	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Ba	ППП	Сумма
Содержание,	58,8	19,3	6,9	0,9	1,9	2,8	0,6	0,9	0,2	0,08	0,08	7,1	99,6

В ходе исследования в соответствии с ГОСТ 23740-79 [156] было определено, что количество гумуса в грунте составляет 0,18 %. Уровень pH грунта, определенный по ГОСТ 26423-85 [158], составляет 6,26. Физико-механические характеристики Кольцовского грунта приведены в таблице 6.3.

Таблица 6.3 – Физико-механические характеристики Кольцовского грунта

Характеристики грунта	Грунт Кольцовский	Ссылки
Содержание глинистых частиц, %	6,81	ГОСТ 12536-79
Содержание пылеватых частиц, %	73,2	ГОСТ 12536-79
Содержание песчаных частиц, %	20	ГОСТ 12536-79
Влажность гигроскопическая (воздушно-сухого состояния), W _g , %	2,53	ГОСТ 5180-84
Верхний предел пластичности, W _f Граница текучести	25,1	ГОСТ 5180-84
Нижний предел пластичности, W _p	18,5	ГОСТ 5180-84
Число пластичности, M _p	6,6	ГОСТ 5180-84
Потери после прокаливания (ППП), %	7,1	-
Классификация грунта	Супесь легкая пылеватая	ГОСТ 25100-95

Из физико-механических характеристик следует, что Кольцовский грунт относится к супеси легкой пылевой и подходит в качестве модельного компонента для оценки вязущих свойств образцов на основе ДГШ.

6.2.2 Разработка оптимального состава шлакогрунтовых смесей

Для проведения исследований были применены рекомендации, указанные в ранних работах по данной тематике [159]. Фактором, оказывающим наибольшее влияние на прочностные свойства подобных систем, является уровень влажности, который требуется для получения максимальной плотности. Для этого проводилось определение максимальной плотности грунтов при оптимальной влажности по ГОСТ 22733-2002 [160].

График зависимости плотности сухого грунта от влажности приведен на рисунке 6.3.

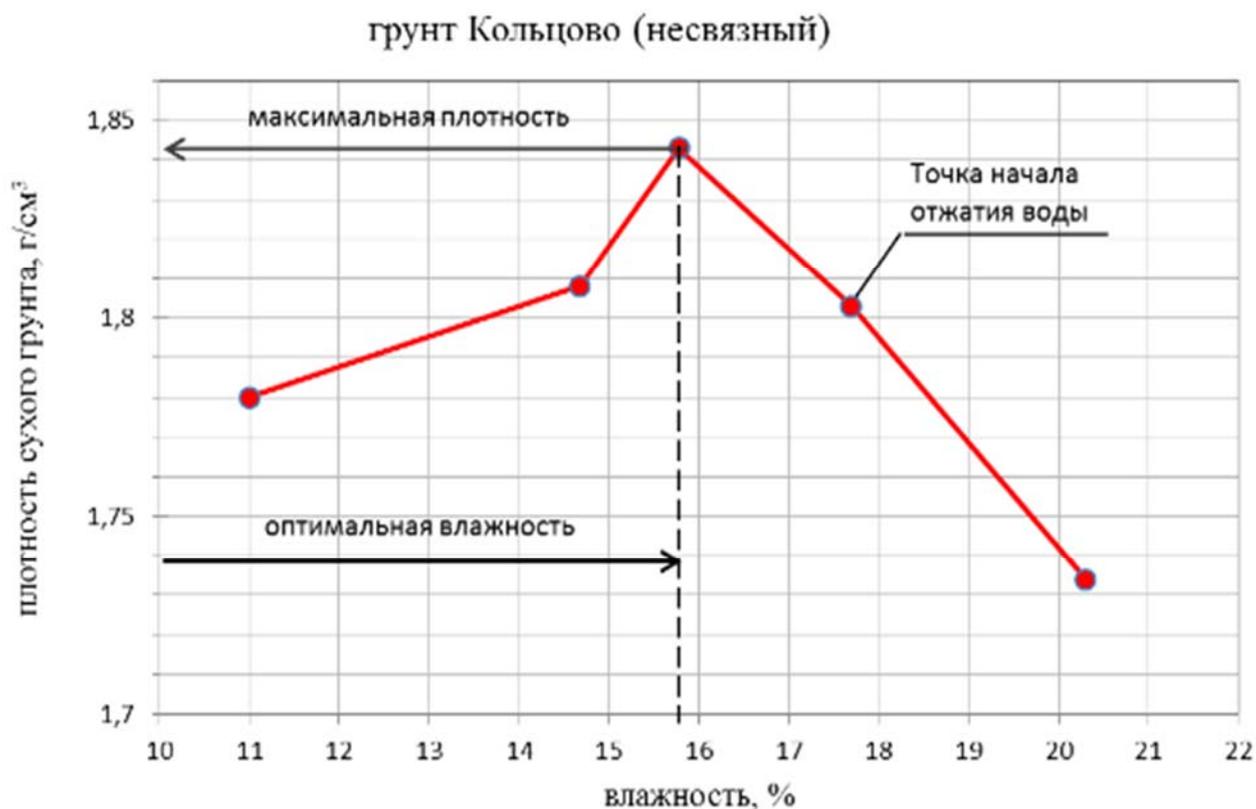


Рисунок 6.3 – Зависимость плотности сухого Кольцовского грунта от влажности

Также данные представлены в таблице 6.4. Полученные значения демонстрируют, что максимальная плотность грунта составляет 1,84 г/см³ и достигается при влажности 15,8 %.

Таблица 6.4 – Зависимость плотности Кольцовского грунта от влажности

Плотность сухого грунта, г/см ³	Влажность, %
1,780	11,0
1,808	14,68
1,843	15,78
1,803	17,69
1,734	20,3

Для проведения исследований шлакогрунтовые смеси формовались с оптимальной влажностью в виде цилиндров диаметром 5 см и высотой 5 см при давлении 10,0 МПа. Образцы хранились в воздушно-влажных условиях (в ванне с гидрозатвором). Внешний вид образцов показан на рисунке 6.4.



Рисунок 6.4 – Внешний вид шлакогрунтовых цилиндров

Согласно разработанной методике оценки исследуемой системы грунт с известной влажностью перемешивается с требуемым количеством вяжущего материала с применением смесителя с Z образными лопастями. После этого происходит добавление недостающего до оптимальной влажности количества воды с предварительно растворенными добавками, такими как активаторы твердения и пластификаторы. Общее время смешения составляет 20 минут. Готовая смесь для предотвращения возникновения воздушных карманов послойно укладывается в предварительно смазанную цилиндрическую форму типа ЛО–257 с рабочим диаметров 50,5 мм и подвергается прессованию давлением 10 МПа. Для отделения образца укрепленного бетона от формы проводится извлечение образца с применением пресса.

Ключевым исследуемым параметром является предел прочности на сжатие. Определение данной характеристики проводилось с применением гидравлического пресса ПГМ-100МГ4. Исследование проводилось на образцах, прошедших в течение 4 часов термовлажностную обработку при температуре 65 °С, а также после выдержки в течении 28, 60, 90 суток. В качестве образцов сравнения рассматривалась система грунт – цемент, которая соответствует рецептуре «ДорЦем». Результаты исследования приведены в таблице 6.5.

Таблица 6.5 – Результаты определения предела прочности при сжатии грунтобетонов

№ обр.	Состав укрепленного грунта (УГ), %					Активатор твердения от грунта, %	ТВО	Прочность на сжатие, кг/см ²		
	Грунт	ПЦ от грунта	ШДГ от грунта	Модификатор ДС-1 от ПЦ, (ШДГ)	Активатор твердения от ШДГ			28 сут. н.т.	60 сут. н.т.	90 сут. н.т.
Воспроизведен обр. по технологии «ДорЦем»	100	10	-	2	-	-	97,4	72,0		78,3
2	100	-	20	2	-	-	39,2	29		38,3
3	100	-	15	-	CaCl ₂ 1		38,3	46,4	87,4	
4	100	-	15	2	ПЦ 6 ИГ 4 Na ₂ CO ₃ 2	0.9 0.6 0.3	33,7	40	-	58,3
5	100	-	20	2	ПЦ 3 ИГ 2 Na ₂ CO ₃ 2	0.6 0.4 0.4	31	18,2	-	25,5
6	100	-	15	2	ПЦ 3 ИГ 2 Na ₂ CO ₃ 2	0,45 0.3 0.3	25,5	16,4	-	30

В данной таблице приняты следующие условные обозначения:

ПЦ – портландцемент, М400; ШДГ – шлак доменный гранулированный; ИК – известь комовая (СаО – 68 %); СЗ – суперпластификатор; CaCl₂ – кальций хлористый; ТВО: термовлажностная обработка – 65 °С (0,5 + 3,5 ч); ИГ – известь гидратированная (СаО акт. – 68 %).

Можно отметить, что замедление процесса структурообразования и твердения при использовании шлаковых вяжущих по сравнению с цементами позволяет увеличить разрывы во времени между приготовлением и увлажнением смеси и ее уплотнением. Относительно большой расход этих вяжущих (15 – 20 %) способствует получению более высокой однородности смеси при перемешивании с меньшими энергозатратами, что увеличивает производительность грунтосмесительных машин

Таким образом, проведенные исследования показывают, что доменные гранулированные шлака пригодны для применения в дорожном строительстве при укреплении грунтов оснований дорог.

6.3. Применение шлаковых вяжущих для стабилизации грунтов в арктических широтах

Для демонстрации возможности применения разработанных минеральных вяжущих на основе гранулированных доменных шлаков для стабилизации грунтов, расположенных в неблагоприятных погодных условиях, была изготовлена опытная партия бетонных изделий с применением местных материалов в качестве заполнителя. Изготовление бетонных матов производилось в городе Архангельск на причале АО «МРТС» в период с 08.12.20 по 10.12.20. Используемое вяжущее было получено на основе доменного гранулированного шлака и портландцемента, количество которого составляло 40 масс. %, с добавлением гиперпластификаторов 4 поколения и модификаторов на основе поликарбоксилатов. В качестве заполнителя выступал грунт реки Северная Двина. Количество минерального вяжущего на 1 м³ бетона составляло 250 кг. Твердение и выдержка геополимерного бетона протекало в зоне переменного уровня воды при температуре -37 °С...+12 °С.

Изготовленный геополимерный бетон помещался в мягкие контейнеры. Внешний вид контейнеров и места расположения контейнеров показаны на рисунке 6.5.



Рисунок 6.5 – Внешний вид балластных матов

Определение основных эксплуатационных характеристик изготовленных геополимерных бетонов производилось после выдержки в течение 150 дней. Для проведения исследования с применением пробоотборника были получены цилиндрические образцы с диаметром 100 и 150 мм, изображение которых показана на рисунке 6.6.



Рисунок 6.6 – Внешний вид образцов геополимерного бетона

В ходе проведения исследования были определены предел прочности при сжатии, водонепроницаемость и морозостойкость геополимерного бетона. Определение характеристик проводилось Испытательной лабораторией «НИИ СМиТ» (г. Новомосковск) и ООО «Тулаоргтехстрой» (г. Тула) в соответствии с ГОСТ 28570-2019 и ГОСТ 18105-2018.

Согласно проведенным исследованиям, было установлено, что предел прочности на сжатие полученного геополимерного бетона соответствует классу В10 – В20 (10,1 – 19,3 МПа), водонепроницаемость марке W6, а морозостойкость марке F100 – F150. Протоколы проведенных испытаний представлены в Приложении В и Г.

6.4 Выводы по шестой главе

Получены результаты, демонстрирующие возможность укрепления грунтов при добавлении гранулированных доменных шлаков. Показано, что на 90 сутки возможно достижение предела прочности при сжатии 58 МПа, что на 34% меньше по сравнению с результатом, полученным при введении портландцемента.

С применением полупромышленной установки ВЭГ-160 была изготовлена экспериментальная партия минерального вяжущего на основе доменного гранулированного шлака. В ходе апробации полученных результатов в г. Архангельск было установлено, что при изготовлении геополимерного бетона, в состав которого входил придонный грунт реки Северная Двина минеральное вяжущее с добавлением гиперпластификаторов 4 поколения и модификаторов на основе поликарбоксилатов, достигаются высокие прочностные показатели (B10W6F100, , B15W6F100, B20W6F150), которые обеспечиваются гидравлической активностью выбранного типа минерального композиционного вяжущего. Достигнутые классы водонепроницаемости и морозостойкости демонстрируют правильность выбранных компонентов вяжущего материала, в том числе гиперпластификаторов IV поколения и специализированных добавок, введение которых также благоприятно сказывается на процессе гидратации в сложных климатических условиях арктического региона.

ВЫВОДЫ

1. Проведено комплексное исследование гранулированных доменных шлаков крупнейших отечественных металлургических предприятий ПАО «Северсталь» и Группы «НЛМК». Определены химический и фазовый составы, физические свойства шлаков.

2. Проведено сравнительное исследование влияния условий обработки доменных гранулированных шлаков с применением методов вихревой электромагнитной гомогенизации и шарового помола. Полученные дисперсные образцы были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота, дифракции лазерного луча и растровой электронной микроскопии. По результатам проведенных исследований установлено, что зависимость дисперсности порошков от времени помола в ВЭГ (Вихревой электромагнитный гомогенизатор) в отличие от шаровой мельницы носит экстремальный характер, средний размер изменяется в пределах 8 – 47 мкм, а величина удельной поверхности в пределах 0,61 – 3,25 м² /г. Найдены оптимальные параметры обработки в ВЭГ– отношение 1:2,5 и время 5 мин.

3. Приготовлены и исследованы образцы цементного камня с применением доменных шлаков ПАО «Северсталь» и «НЛМК» с различным содержанием щелочного компонента и методами его введения. Установлено, что с повышением количества щелочного компонента до концентрации 5 масс. %. предел прочности на сжатие образцов возрастает до 60 МПа и 45 МПа для граншлаков ПАО «Северсталь» и «НЛМК». Разница может быть объяснена различным содержанием СаО (свободной извести) в составе шлаков.

4. Приготовлены бетоны на основе шлаков и зол уноса и шлаков и ПЦ М500 (портландцемент марки М500). Установлено, что добавление золы уноса в объеме до 30 % от массы шлака позволяет повысить прочность бетонов на основе шлака ПАО «Северсталь» с 42 до 70 МПа, при этом предел прочности бетона на основе шлака «НЛМК» в присутствии добавок золы практически не возрастает. Добавление ПЦ приводит к понижению прочности, но при количестве, равном 50%, прочность снова возрастает

5. Продемонстрирована возможность получения аналогов высокодисперсного минерального вяжущего (микроцемента) на основе граншлака с применением совмещенной технологии, включающей последовательный помол в шаровой мельнице и ВЭГ. Полученные порошки характеризуются наличием до 97 % частиц размерами менее 10 мкм, что позволяет использовать полученные материалы для технологий инъекционного формирования подземных конструкций.

6. Предложена конструкция и подготовлена рабочая конструкторская документация автоматизированного опытно-промышленного модуля, использующего принцип вихревой

электромагнитной гомогенизации производительностью до 100 кг в час, проведено тестирование промышленного прототипа.

7. Проведена апробация опытных партий разработанных материалов для укрепления пойменного грунта р. Северная Двина в г.Архангельск. Показано, что разработанные минеральные вяжущие на основе гранулированного доменного шлака позволяют получать геоплимерные изделия на основе местного грунта с пределом прочности на сжатие класса В10 – В20 (10,1 – 19,3 МПа), водонепроницаемость марке W6, а морозостойкость марке F100 – F150 (ГОСТ 28570-2019 и ГОСТ 18105-2018), что указывает на их высокие эксплуатационные показатели в условиях Арктической зоны.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Бутт Ю.М., Майер А.А., Варшал Б.Г. Металлургические шлаки и применение их в строительстве. – М.: Metallurgia, 1962. – 220 с.
2. Переработка и применение доменных шлаков в строительстве. По материалам II Конференции по применению доменных шлаков в строительстве 1939 г Стройиздат 1941 г
3. Бардин И.П. Шлаки - ценнейший материал «Строительная газета» 7.10.1955г.
4. Глуховский В. Д. Грунтосиликаты //К.: Госстройиздат.–172. – 1959.,
5. Глуховский В. Д., Пахомов В. А. Шлакощелочные цементы и бетоны. – Будівельник, 1978
6. Волянский А. А. и др. Щелочные и щелочноземельные гидравлические вяжущие и бетоны //Киев: Вища школа. – 1979.
7. Горшков В.С., Александров С.Е. Использование металлургических шлаков в промышленности строительных материалов. – М.: Metallurgia, 1999. – 166 с.
8. Дворкин Л.И. Рекомендации по изготовлению шлакощелочных бетонов и изделий на их основе. – М.: Строительные материалы, 2006.-155 с.
9. Ситольников В.В., Кинд В.В. Гидротехнический бетон с добавкой топливной золы уноса.- М.-Л.:Энергия.-1962.
10. Волженский А.В., Буров Ю.С., Виноградов Б.Н., Гладких К.В. Бетоны и изделия из шлаковых и зольных материалов. М.: Стройиздат, 1969. - 273с.
11. Бобров Б.С., Горбатый Ю.В., Ней В.Н. Исследование вяжущих на основе доменных шлаков с жидким стеклом. Строительные материалы и изделия из металлургических шлаков. Теоретические и экспериментальные исследования.- М.: Стройиздат, 1965. С. 211-221.
12. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности. Ростов н/Д.: Феникс, 2007. 368 с
13. Язовцева А.М., Кудряшов А.Н., Власова К.И. Вещественный и минералогический состав золошлаковых отходов ТЭЦ как критерий оценки их промышленной значимости для вторичной переработки (на примере ТЭЦ-9 и НИТЭЦ) // Повышение эффективности производства и использования энергии в условиях Сибири: материалы Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием (Иркутск, 22–26 апреля 2014 г.): в 2 т. / под общей ред. В.В. Федчишина. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2014. Т. 1. С. 214–218.,
14. Alam J., Akhtar M. Fly ash utilization in different sectors in Indian scenario. International journal of emerging trends in Engineering and Development, 201, no. 1, pp. 1 – 14.,

15. Применение золошлаковых отходов тэс при производстве высокопрочных легких бетонов А.С. Ефременко, Е.П. Халтаева Строительство и архитектура
16. Цементный бюллетень 2019 г СМ ПРО 01/2019
17. Шелегеда Б.Г., Кравцов А.Ю. Ресурсосбережение в строительстве: от проекта до эксплуатации жилых зданий // Научно-технічний збірник. 2010. No 96. С. 410-418
18. Башмаков И.А. Повышение энергоэффективности в российской промышленности // Центр по эффективному использованию энергии (ЦЭНЭФ). Москва, 2013. - Режим доступа: www.cenef.ru (дата обращения: 04.12.2015)
19. Ферронская А. В., Малинина Л. А., Волков Ю. С. Производство и применение бетона и железобетона - как экологическая доминанта. Бетон и железобетон-пути развития. Научные труды 2-ой Всероссийской (Международной) конференции по бетону и железобетону. Бетон и железобетон- пути развития. - М., 2005, 5-9 сентября, с. 349-351
20. Энергоэффективные здания –состояние, проблемы и пути решения Алоян Р.М., Федосов С.В., Опарина Л.А., Ярмолинская, Н.И.
21. Использование отходов теплоэнергетической промышленности Дальнего Востока в технологии строительных материалов/ Н.И.Ярмолинская, Т.Л. Лазарева; Учебное пособие. Хабаровск: Издательство Хабар. Гос. Техн. Ун-та, 2000. - 96 с.,
22. Ступаченко, П.П. Строительные материалы из отходов промышленности Дальнего Востока/ П.П. Ступаченко. - Владивосток, 1988. - 173 с., БИНТИ №5(23), 2005 (по материалам АСІ Materials Journal. -2004.-Vol. 101-6 (англ.)
23. Основы ресурсо-и энергосбережения в строительстве, Л.А. Опарина, Иваново 2014
24. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов (1973),
25. Волженский А.В. и др. Минеральные вяжущие вещества: (технология и свойства). Учебник для вузов / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников. - 3-е изд. перераб. и доп. - М.: Стройиздат, 1979. - 476 с.,
26. Сатарин, Владимир Иванович Современные цементные заводы: (Процессы, оборудование и проектные решения) / М-во пром-сти строит. материалов СССР. Гос. всесоюз. ин-т по проектированию и науч.-исслед. работам "Южгипроцемент". - Москва : Стройиздат, 1967. - 196 с.
27. Глуховский В.Д. Шлакощелочные вяжущие и мелкозернистые бетоны на их основе. – Ташкент: Шлакощелочные вяжущие и бетоны, 1998. – 385 с.

28. Кривенко П.В. Закономерности формирования структуры и свойств цементного камня шлакощелочных вяжущих. Сб.докл. II Всес. науч.-практ. конф. Киев. -К.: 1984. с. 10... 16
29. Григорьев П.Н., Матвеев М.А. Растворимое стекло. -М.: Госстройиздат, 1956. -442 с.,
30. Ригбоп А. О. The Action of alkalis on blastfurnace slag //Gournale of the Society of Chemical Industry, volum 59. September, 1940. -pp.35. .37
31. Линчевский, Б.В. Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1995. – 352 с.,
32. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1988. – 288 с
33. Стольников В.В., Фоминых В.А. Бетон с добавкой золы уноса // Труды коорд. совещ. по гидротехнике.- Вып.1: Энергия.- 1971.
34. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Кинетика гидратации алюмосиликатных материалов при щелочной активации. // Известия вузов. Строительство и архитектура. — 1991. № 4. с.50-53.
35. Некрасов В.К. Использование побочных продуктов и отходов промышленности в дорожном строительстве. Высшая школа. 1964. 29с., Рыбьев И.А. Физико-химические основы производства минеральных вяжущих материалов. М. 1960 28 стр
36. Тарасова А. Ю., Грановская И. В., Рояк Г. С. К вопросу замены части цемента в бетоне золой-уноса. ALIT Inform. Выпуск №1 (01), - М., 2007, с. 69-70
37. Кокубу М. Зола и зольные цемены (основной доклад) 5 Международный конгресс по химии цемента. -М., Стройиздат, 1973
38. Высокопрочный бетон с использованием золы-уноса и микрокремнезема. Л.А.Урханова, В.Е.Розина, Строительство и архитектура
39. Кожуховский И.С., Цельковский Ю.К. Угольные ТЭС без золошлакоотвала: реальность и перспективы // Энергетик. 2011. № 6. С. 114–12
40. Alam J., Akhtar M. Fly ash utilization in different sectors in Indian scenario. International journal of emerging trends in Engineering and Development, 201, no. 1, pp. 1 – 14.
41. ГОСТ 25592-91 Смеси золошлаковые тепловых электростанций для бетонов. Технические условия,
42. ГОСТ 25818-91 Золой-уноса тепловых электростанций для бетонов. Технические условия,

43. ТУ 34-70-10347-81 методические указания по организации контроля состава и свойств золы и шлаков, отпускаемых потребителям тепловыми электростанциями,
44. ГОСТ 530-95 Кирпич и камни керамические. Технические условия,
45. ГОСТ 25485-82 Бетоны ячеистые. Технические условия,
46. ГОСТ 21520-89 Блоки из ячеистых бетонов стеновые мелкие. Технические условия
47. ASTM C618 – 19 Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete
48. EN 450-1:2012 Fly ash for concrete
49. Aboulayt A. et al. Alkali-activated grouts based on slag-fly ash mixtures: From early-age characterization to long-term phase composition //Construction and Building Materials. – 2020. – Т. 260. – С. 120510,
50. Cong P., Mei L. Using silica fume for improvement of fly ash/slag based geopolymer activated with calcium carbide residue and gypsum //Construction and Building Materials. – 2021. – Т. 275. – С. 122171
51. Al-Yousuf A. et al. Effect of fly ash and slag on properties of normal and high strength concrete including fracture energy by wedge splitting test: Experimental and numerical investigations //Construction and Building Materials. – 2021. – Т. 271. – С. 121553
52. Booya E. et al. The influence of utilizing slag in lieu of fly ash on the performance of engineered cementitious composites //Construction and Building Materials. – 2020. – Т. 256. – С. 119412
53. Li Z. et al. Mechanisms of autogenous shrinkage of alkali-activated slag and fly ash pastes //Cement and Concrete Research. – 2020. – Т. 135. – С. 106107
54. Yan X. et al. Evaluation of sulfate resistance of slag contained concrete under steam curing //Construction and Building Materials. – 2019. – Т. 195. – С. 231-237
55. Gruyaert E. et al. Investigation of the influence of blast-furnace slag on the resistance of concrete against organic acid or sulphate attack by means of accelerated degradation tests //Cement and Concrete Research. – 2012. – Т. 42. – №. 1. – С. 173-185
56. Zhu H. et al. Insights to the sulfate resistance and microstructures of alkali-activated metakaolin/slag pastes //Applied Clay Science. – 2021. – Т. 202. – С. 105968
57. Rashad A. M., Sadek D. M. Behavior of alkali-activated slag pastes blended with waste rubber powder under the effect of freeze/thaw cycles and severe sulfate attack //Construction and Building Materials. – 2020. – Т. 265. – С. 120716
58. Abdalqader A.F. et al. Characterisation of reactive magnesia and sodium carbonate-activated fly ash/slag paste blends // Construction and Building Materials. – 2015. – №93. – P. 506-513

59. Shen W, Wang Y, Zhang T, Zhou M, Li J, Cui X. Magnesia modification of alkali-activated slag fly ash cement. *J Wuhan Univ Technol Sci Ed* 2011;26:121–5.,
60. Jin F, Gu K, Al-Tabbaa A. Strength and drying shrinkage of reactive MgO modified alkali-activated slag paste. *Constr Build Mater* 2014;51:395–404,
61. Jin F, Al-Tabbaa A. Strength and drying shrinkage of reactive MgO and sodium carbonate activated slag paste. *Constr Build Mater* 2015. accepted Publ.(2015)
62. Ben Haha M, Lothenbach G, Le Saout F, Winnefeld F. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part I: effect of MgO. *Cem Concr Res* 2011;41:955–63
63. Hojati M., Radlinska A. Shrinkage and strength development of alkali-activated fly ash-slag binary cements // *Construction and Building Materials*. – 2017. – №150. – P. 808-816
64. J.L. Provis, S.A. Bernal, Geopolymers and related alkali-activated materials, *Annu. Rev. Mater. Res.* 44 (2014) 299–327.,
65. A. Palomo, M.W. Grutzeck, M.T. Blanco, Alkali-activated fly ashes. A cement for future, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1323–1329,
66. A. Palomo, S. Alonso, A. Fernández-Jiménez, I. Sobrados, J. Sanz, Alkaline activation of fly ashes. A NMR study of the reaction products, *Am. Ceram. Soc.* 87 (6) (2004) 1141–1145., J. Davidovits, Geopolymers—inorganic polymeric new materials, *J. Therm. Anal. Calorim.* 37 (1991) 1633–1656
67. Fernández-Jiménez A. et al. Alkali-activated slag mortars. Mechanical strength behaviour // *Cement and Concrete Research*. – 1999. – №29. – P. 1313-1321
68. S.D. Wang, K.L. Scrivener, P.L. Pratt, Factors affecting the strength of alkali-activated slag, *Cem Conc Res* 24 (6) (1994) 1033–1043
69. Fernández-Jiménez, F. Puertas, Alkali-activated slag cements: Kinetic studies, *Cem Conc Res* 27 (3) (1997) 359–368
70. . Talling, Effect of curing conditions on alkali-activated slags, *3d Inter. Conf. Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, Vol. 2, Norway, SP114-74, 1989, pp. 1519–1546
71. Shi C., Day R.L. Some factors affecting early hydration of alkali-slag cements // *Cement and Concrete Research*. – 1996. – №26(3). – P. 439-441, Shi C., Day R.L. A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements // *Cement and Concrete Research*. – 1995. – №25(6). – P. 1333-1346
72. Marjanović N. et al. Comparison of two alkali-activated systems: mechanically activated fly ash and fly ash-blast furnace slag blends // *Procedia Engineering*. – 2015. – №108. – P. 231-238.,

73. Marjanović N. et al. Physical–mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash–blast furnace slag blends // *Ceramics International*. – 2014. – №41. – P. 1421-1435, Kumar S, Kumar R. Mechanical activation of fly ash: Effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymer. *Ceram Int* 2011;37:533–541.,
74. Marjanović N, Komljenović M, Baščarević Z, Nikolić V. Improving reactivity of fly ash and properties of ensuing geopolymers through mechanical activation. *Constr Build Mater* 2014;57:151–162.
75. Escalante Garcia J. I. et al. Cementitious composites of pulverised fuel ash and blast furnace slag activated by sodium silicate: effect of Na₂O concentration and modulus // *Advances in Applied Ceramics*. – 2006. – №105(4). – P. 201-208.,
76. Albitar M. et al. Effect of granulated lead smelter slag on strength of fly ash-based geopolymer concrete // *Construction and Building Materials*. – 2015. – №83. – P. 128-135.M.
77. Zhao F.-Q. et al. Activated fly ash/slag blended cement // *Resources, Conservation and Recycling*. – 2007. – №52. – P. 303-313
78. Puertas F. et al. Alkali-activated fly ash/slag cement. Strength behaviour and hydration products // *Cement and Concrete Research*. – 2000. – №30. – P. 1625-1632
79. Wang K. et al. Effects of curing temperature and NaOH addition on hydration and strength development of clinker-free CKD-fly ash binders // *Cement and Concrete Research*. – 2004. – №34. – P. 299-309
80. Puertas F., Fernandez-Jimenez A. Mineralogical and microstructural characterisation of alkali-activated fly ash/slag pastes // *Cement & Concrete Composites*. – 2003. – №25. – P. 287-292
81. Han F. et al. Hydration heat of slag or fly ash in the composite binder at different temperatures // *Thermochimica Acta*. – 2017. – №655. – P. 202-210
82. Chi M., Huang R. Binding mechanism and properties of alkali-activated fly ash/slag mortars // *Construction and Building Materials*. – 2013. – №40. – P. 291-298
83. Yang KH, Song JK, Ashour AF, Lee ET. Properties of cementless mortars activated by sodium silicate. *Constr Build Mater* 2008;22:1981–9
84. Duxson P, Fernandez-Jimenez A, Provis JL, Lukey GC, Palomo A, van Deventer JSJ. Geopolymer technology: the current state of the art. *J Mater Sci* 42 2007; 42:2917–2933.,
85. Wallah SE, Hardjito D, Sumajouw DMJ, Rangan BV. Sulfate and acid resistance of fly ash-based geopolymer concrete. In: *Proceedings Australian structural engineering conference, Newcastle, Australia; 2005,*

86. Song X-J, Marosszeky M, Brungs M, Chang Z-T. Response of geopolymerconcrete to sulphuric acid attack. In: Proceedings world congress geopolymer2005, Saint-quentin, France; 2005. p. 157–60,
87. Bastidas DM, Fernández-Jiménez A, Palomo A, González JA. A study on thepassive state stability of steel embedded in activated fly ash mortars. *Corr Sci*2008;50(4):1058–65.,
88. Dias WPS, Khoury GA. Material and environmental factors influencing thecompressive strength of unsealed cement paste and concrete at hightemperatures. *Mag Concr Res* 1993;45(162):51–61.,
89. Bijen J. Benefits of slag and fly ash // *Construction and Building Materials*. – 1996. – №10(5) – P. 309-314, Rashad A.M., Zeedan S.R. The effect of activator concentration on the residual strength of alkali-activated fly ash pastes subjected to thermal load // *Construction and Building Materials*. – 2011. – №25. – P. 3098-3107
90. Nuccetelli C. et al. Alkali-activated concrete with Serbian fly ash and its radiological impact // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2017. – №168. – P. 30-37
91. Özbay E. et al. Utilization and efficiency of ground granulated blast furnace slag on concrete properties // *Construction and Building Materials*. – 2016. – №105. – P. 423–434,
92. El-Darwish I, Kurdi A, Mahmoud H, El-Kair HA (1997) Mechanical properties anddurability ofPortland cement concrete incorporating ground steel making slag. *AEJ Alexandria EngineeringJournal* 36, Alexandria University Alexandria,
93. Daube J, Bakker R (1983) Portland blast-furnace slag cement: a review. *Blended Cement ASTM-STP 897*, 5 pp,
94. Hogan FJ, Meusel JW (1981). Evaluation for durability and strength development of a groundgranulated blast furnace slag. *Cement Concrete Aggregate* 3 (1): 40–52.,
95. Khatib JM, Hibbert JJ (2005) Selected engineering properties of concrete incorporating slag andmetakaolin. *Construction and Building Materials* 19: 460–472,
96. Wainwright PJ, Ait-Aider H (1995) The influence of cement source and slag additions on thebleeding of concrete. *Cement and Concrete Research* 25 (7): 1445–1456
97. Cao HT, Bucea L, Ray A, Yozghatlian S (1997) The effect of cement composition and pH of envi-ronment on sulfate resistance of Portland cements and blended cements. *Cement and ConcreteComposites* 19: 161–171,
98. Cheng A, Huang R, Wu JK, Chen CH (2005) Influence of GGBS on durability and corrosionbehavior of reinforced concrete. *Materials Chemistry and Physics* 93: 404–411,
99. Hooton RD, Titherington MP (2004) Chloride resistance of high-performance concretes subjectedto accelerated curing. *Cement and Concrete Research* 34: 1561–1567,

100. Li S, Roy DM (1986) Investigation of relations between porosity, pore structure and chloride dif-fusion of fly ash blended cement pastes. *Cement and Concrete Research* 16: 749–759,
101. Torii K, Sasatani T, Kawamura M (1995) Effects of fly ash, blast furnace slag, and silica fume on resistance of mortar to calcium chloride attack. *Proceedings of 5th International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete*, SP-153, Vol. 2, American Concrete Institute, pp. 931–949
102. Kumar S. et al. Mechanical activation of granulated blast furnace slag and its effect on the properties and structure of portland slag cement // *Cement & Concrete Composites*. – 2008. – №30. – P. 679–685,
103. Sobolev K. Mechano-chemical modification of cement with high volumes of blast furnace slag. *Cem Concr Comp* 2005;27:848–53
104. Kumar Rakesh, Kumar Sanjay, BadJena SK, Mehrotra SP. Hydration of mechanically activated granulated blast furnace slag. *Met Mat Trans B* 2005;36B:473–84.,
105. Richardson IG. Tobermorite/jennite and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C–S–H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, b-dicalcium silicate, portland cement, and blends of portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume. *Cem Concr Res* 2004;34:1733–77k
106. Ahmed Bouaziz et al. Efficiency of high energy over conventional milling of granulated blast furnace slag powder to improve mechanical performance of slag cement paste // *Powder Technology* – 2016
107. Sajedi F. Mechanical activation of cement–slag mortars // *Construction and Building Materials*. – 2012. – №26. – P. 41–48,
108. Boldyrev VV. Mechanical activation of solid and its application in technology. *JChem Phys*. 1986;83(11–12):821–2,
109. Kumar Sanjay, Bandopadhyay A, Rajinikanth V, Alex TC, Kumar Rakesh. Improved processing of blended slag cement through mechanical activation. *J Mater Sci* 2004;39(10):3449–52,
110. Patzelt N. Finish grinding of slag. *World Cem* 1993;24(10):51–7., Pal SC, Mukherjee A, Pathak SR. Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete. *Cem Concr Res* 2003;33(9):1481–6.,
111. Pacheco-Torgal Fernando, Castro-Gomes Joao, Jalali Said. Investigations about the effect of aggregates on strength and microstructure of geopolymeric mine waste mud binders. *Cem Concr Res* 2007;37(6):933–41,

112. Binici Hanifi, Aksogan Orhan, Cagatay Ismail H, Tokyay Mustafa, Emsen Engine. The effect of particle size distribution on the properties of blended cements incorporating GGBFS and natural pozzolan (NP). *Powder Technol* 2007;177(3):140–7
113. Oner M. et al. Effect of components fineness on strength of blast furnace slag cement // *Cement and Concrete Research*. – 2003. – №33. – P. 463–469
114. Abdelkader B. et al. Efficiency of granulated blast furnace slag replacement of cement according to the equivalent binder concept // *Cement & Concrete Composites*. – 2010. – №32. – P. 226–231
115. Lübeck A. et al. Compressive strength and electrical properties of concrete with white Portland cement and blast-furnace slag // *Cement & Concrete Composites*. – 2012. – №34. – P. 392–399
116. Кожникова Е. А. Оценка влияния водоцементного отношения на прочность бетона с активированным цементом // *Инженерный вестник Дона*. – 2017. – Т. 44. – №. 1 (44)
117. Zhang J., Shi C., Zhang Z. Effect of Na₂O concentration and water/binder ratio on carbonation of alkali-activated slag/fly ash cements // *Construction and Building Materials*. – 2020. – С. 121258
118. Суходоева Н. В., Бабицкий В. В. Методика проектирования состава бетона // *Вестник белорусско-российского университета*. – 2009. – №. 2.
119. Jeong Y. et al. Influence of slag characteristics on strength development and reaction products in a CaO-activated slag system // *Cement and Concrete Composites*. – 2016. – №72. – P. 155–167,
120. M.S. Kim, Y. Jun, C. Lee, J.E. Oh, Use of CaO as an activator for producing aprice-competitive non-cement structural binder using ground granulatedblast furnace slag, *Cem. Concr. Res.* 54 (2013) 208-214.,
121. K.-H. Yang, A.-R. Cho, J.-K. Song, S.-H. Nam, Hydration products and strengthdevelopment of calcium hydroxide-based alkali-activated slag mortars,*Constr. Build. Mater* 29 (0) (2012) 410-419.,
122. F. Jin, K. Gu, A. Al-Tabbaa, Strength and hydration properties of reactive MgO-activated ground granulated blastfurnace slag paste, *Cem. Concr. Compos* 57(2015) 8-16.,
123. Y. Jeong, J.E. Oh, Y. Jun, J. Park, J.-H. Ha, S.G. Sohn, Influence of four additionalactivators on hydrated-lime [Ca(OH)₂] activated ground granulated blast-furnace slag, *Cem. Concr. Compos* 65 (2016) 1-10
124. K. Sakai, H. Watanabe, M. Suzuki, K. Hamazaki, Properties of gran-ulated blast-furnace slag cement concrete, *ACI Spec. Publ. SP-132(1993)* 1367–1383.,

125. F.S. Fultron, The properties of Portland cement containing milled granulated blast-furnace slag, *Portland Cem. Inst. Memogr.* (1984)4–66.,
126. F.J. Hogan, J.W. Muesel, The evaluation for durability and strength development of ground granulated blast-furnace slag, *Cem. Concr. Aggreg.* 3 (1) (1981) 40–52
127. Samet B., Chaabouni M. Characterization of the Tunisian blast-furnace slag and its application in the formulation of a cement // *Cement and Concrete Research.* – 2004. – №34. – P. 1153–1159
128. Menendez G. et al. Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag // *Cement & Concrete Composites.* – 2003. – №25. – P. 61–67
129. A. Palomo, O. Maltseva, I. Garcia Lodeiro, A. Fernandez Jimenez, Hybrid alkaline cements. Part II: the clinker factor, *Rom, J. Mater.* 43 (2013) 74–80.,
130. A. Fernández-Jiménez, E. Flores, O. Maltseva, I. García-lodeiro, Á. Palomo, Hybrid alkaline cements. Part III. Durability and industrial application, *Rom, J. Mater.* 43 (2013) 195–200.,
131. C. Bilim, C.D. Ati, Alkali activation of mortars containing different replacement levels of ground granulated blast furnace slag, *Constr. Build. Mater.* 28 (2012)708–712, <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.10.018>,
132. E. Acevedo-Martinez, L.Y. Gomez-Zamorano, J.I. Escalante-Garcia, Portland cement-blast furnace slag mortars activated using water glass: – Part 1: effect of slag replacement and alkali concentration, *Constr. Build. Mater.* 37 (2012)462–469.,
133. C. Duran Atis, C. Bilim, Ö. Çelik, O. Karahan, Influence of activator on the strength and drying shrinkage of alkali-activated slag mortar, *Constr. Build. Mater.* 23(2009)548–555
134. Huang X. et al. Mechanical properties and hydration mechanisms of high-strength fluorogypsum-blast furnace slag-based hydraulic cementitious binder // *Construction and Building Materials.* – 2016. – №127. – P. 137–143,
135. P.Y. Yang, Y. You, Studies on the binder of fly ash-fluorogypsum-cement, *Cem. Concr. Res.* 28 (1) (1998) 135–140,
136. P.Y. Yang, W.Y. Yang, X. Qin, Y. You, Hydration characteristics and compressive strength of fluorogypsum-fly ash concrete, *J. Build. Mater.* 1 (4) (1998) 320–324.,
137. P.E. Fraire-Luna, J.I. Escalante-Garcia, A. Gorokhovskiy, Composite systems fluorogypsum-blast furnace slag-metakaolin, strength and microstructures, *Cem. Concr. Res.* 36 (6) (2006) 1048–1055,

138. J.H. Wang, X.Y. Yang, D.G. Yu, Modification of fluorgypsum as cement retarder, J. Wuhan Univ. Technol. 22 (4) (2007) 745–748
139. П. М. Сиденко Измельчение в химической промышленности. Москва, 1977, 365 С, В. И. Акунов О выборе оптимальных типов измельчителей. //Строительные материалы. 1962. №11, С. 21-22
140. Логвиненко Д.Д., Шеляков О.П. Интенсификация технологических процессов в аппаратах с вихревым слоем., «Техника», 1976, 144 с.
141. Руководство пользователя совмещенный ДСК-ТГА Q 600. - М.: 2003
142. Шевцова Т. И. Механическое оборудование предприятий строительной индустрии: методические указания к лабораторной работе. – 2002.,
143. Лошкарев А. Б. и др. Процессы в производстве строительных материалов ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2008, Екатеринбург
144. ГОСТ 3476-74 Шлаки доменные и электротермофосфорные гранулированные для производства цементов
145. ГОСТ 10178-85 Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия
146. Мирошниченко В.Ф., Семенюк И.И., Термодинамические основы процесса влияния электромагнитных полей на расплав полимеров. – «Пластические массы»
147. Строительное материаловедение, Дворкин Л.И., Дворкин О.Л.
148. Кручинин Ю.Д. О зависимости механической прочности шлаков от структуры / Научные доклады высшей школы, Химия и химическая технология. - № 1. – 1958
149. Ботвинкин О.К. О многообразии структуры стекол. – М.: Госстройиздат, 1955
150. Горшков В.С., Александров С.Е., Иващенко С.И. и др. Комплексная переработка и использование металлургических шлаков в строительстве. – М.: Стройиздат, 1985. – 272 с
151. Горшков В.С. Гидратационные свойства мервинита, диопсида, родонита и сфена// Строительные материалы .-1967.-№5.-С.13-15
152. Химическая технология огнеупоров, Кащеев И.Д., Стрелов К.К., Мамыкин П.С., 2007
153. Бутт Ю.М., Рашкович Л.Н. Твердение вяжущих при повышенных температурах.- М.: Стройиздат, 1965
154. Получение ячеистого бетона низкой плотности с использованием механоактивированного цемента, А. А. Мечай, Е. И. Барановская, М. В. Попова, А. А. Гарабажиу, Р. В. Жишко,

155. Повышение реакционной способности цеолитсодержащих цементов механической активацией Н. Н. Морозова, Хамза Абдулмалек Кайс
156. Безрук В.М., Петрович П.П. Перспективный путь реализации Федеральной программы «Дороги России» // Автомобильные дороги.1995. №7-8 – с.4-6
157. ГОСТ 23740-79. Грунты. Методы лабораторного определения содержания органических веществ
158. ГОСТ 26423-85 Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки
159. Бочаров, Е.В. Каганович. Укрепление грунтов и каменных материалов местным вяжущим. // Автомобильные дороги.1977. №7 – с. 17-1
160. ГОСТ 22733-2002. Грунты. Метод лабораторного определения максимальной плотности
161. Панченко А.И., Харченко И.Я. Особо тонкодисперсное минеральное вяжущее «Микродур»: свойства, технология и перспективы использования. Строительные материалы. – 2005. – № 10. – с.76-78
162. Покровский Н.С. Пропиточная гидроизоляция бетона. – М.: Энергия, 1964. – С.105-108.
163. Ашихмен В.А. Применение цементационных растворов повышенной проницаемости. Энергетическое строительство. – 1992. – №1. – С.15-17
164. Харченко И.Я., Баженов М.И. Инъекционное закрепление проницаемых грунтов, бетонных и каменных конструкций с использованием особо тонкого дисперсного вяжущего. Вестник МГСУ. – 2012. – №11. – с.172-175
165. Экономия цемента в строительстве / Под ред. Э.Б. Энтина. – М.: Стройиздат, 2005. – 200

Приложение А. Ноу-хау «Способ получения бесклинкерных вяжущих для использования в гражданском и дорожном строительстве»



**СВИДЕТЕЛЬСТВО
О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ**

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ «МИСиС», утвержденного ректором «7» апреля 2014 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау):

**Способ получения бесклинкерных вяжущих
для использования в гражданском и дорожном
строительстве**

Правообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»*

Авторы: Кузнецов Д.В.,
Мазов И.Н.,
Хайдаров Б.Б.,
Суворов Д.С.,
Салтыкова Я.С.,
Мумулат С. Л.

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС»
№ 42-217-2015 ОИС от « 20 » ноября 2015 г



Проректор по науке и инновациям

 /М.Р. Филонов/

Приложение Б. Ноу-хау «Способ повышения и регулирования марочности бесклинкерных вяжущих, полученных путем обработки доменных гранулированных шлаков»



**СВИДЕТЕЛЬСТВО
О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ**

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ «МИСиС», утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау):

Способ повышения и регулирования марочности бесклинкерных вяжущих, полученных путем обработки доменных гранулированных шлаков

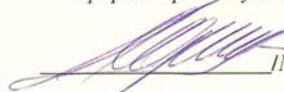
Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»*

Авторы: Кузнецов Денис Валерьевич,
Хайдаров Бекзод Бахтиёрович,
Суворов Дмитрий Сергеевич,
Мазов Илья Николаевич,
Юдинцева Тамара Игоревна

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС»
№ 51-217-2016 ОИС от “ 12 ” декабря 2016 г



Проректор по науке и инновациям


/М.Р.Филонов/

Приложение В. Протокол испытаний АО «Тулаоргтехстрой»

Испытательная лаборатория

АО «Тулаоргтехстрой»

Адрес: 300600 г. Тула
пр. Ленина, д.108

Аттестат аккредитации
№ SSAQ 000.10.1.0377
от 19 сентября 2019г
Система сертификации «СовАсК»

Протокол №48/21 определения прочности бетона по образцам, отобраным из конструкции

Заказчик: НИИ «СМиТ»

Наименование объекта: г.Архангельск, ул.Дрейера, д 12, стр.1

Наименование конструкции: причал МРСТ

Размеры образцов : образцы-цилиндры Ø150мм, h=300мм

Дата отбора образцов : 19.04.2021г по акту отбора

Дата испытания : 26.04.2021г

Проектный класс бетона : В15W6F₁150

Цель испытаний: определение фактической прочности бетона на сжатие

Методика и оценка испытаний: ГОСТ 28570-2019 «Бетоны. Методы определения прочности по образцам, отобраным из конструкции». ГОСТ 18105-2018г «Бетоны. Правила контроля и оценки прочности» Пресс ИП 1000 поверка № 2130/10-2-6 от 03.12.2020г

Результаты испытаний

Маркировка образцов	Наименование конструкции	Номер образца	Разрушающая нагрузка, F кгс	Прочность образцов, Робр., МПа	Прочность образцов, приведенных к базовому, R, МПа	Факт.класс бетона в партии, Вф, МПа
076.2.5.1	причал МРСТ	18	17300	11.2	13.4	10.1
076.2.5.2		19	15700	10.2	12.2	
076.2.5.3		30	18800	12.2	14.6	
076.2.5.3		31	14400	9.4	11.3	
076.2.5.3		б/н	16300	10.6	12.7	
076.2.5.6		б/н	14600	9.5	11.4	
					Ср=12.6(Rm)	

Примечание :1. Для приведения прочности бетона испытанных образцов к прочности бетона образца базового размера и формы коэффициенты $\alpha=1.00$, $\eta_1=1.2$ (ГОСТ 28570-20190, т.5 и т.2 соот.)

2. В соответствие с ГОСТ 18105-2018 фактический класс бетона рассчитывается по формуле $Вф=0.8Rm$.

3. Средняя плотность образцов составляет $\rho=2360\text{кг/м}^3$.

Заключение : В результате проведенных испытаний выявлено :

1. фактический класс прочности бетона образцов-цилиндров отобранных по адресу : г.Архангельск, ул.Дрейера, д 12, стр.1, причал МРСТ 19.04.21г составляет **Вф = 10.1 МПа.**

Руководитель ИЛ АО «ТОТС» :

Испытание провели:



Гудков А.Н.

Барбовский Р.В.

Кунцевич Е.И.

**Приложение Г. Протоколы испытаний Испытательной
лаборатории «НИИ СМиТ»**

Приложение б к СТО СМК 8.5-01-2021



НИИ СМиТ

Научно-исследовательский институт
современных материалов и технологий
107061, РФ, г. Москва, ул. Хромова, 20
тел: +7 (499) 961-05-90
e-mail: info@niismit.ru
www.niismit.ru

Испытательная лаборатория "НИИ СМиТ"
Аттестат аккредитации № RU.МСС.АЛ.1060 от 07.09.2020 г.

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ № УО-4
от 19.04.2021

Заказчик: АО "МРТС"
Основание для проведения испытаний: заявка №4/В от 02.03.2021
Проектный класс бетона: В 15
Нормативная прочность: 19,3 МПа
Производитель продукции: вяжущее «Полиграунд» производства ООО «Полипласт Северо-Запад»
Адрес производителя продукции: ООО «Полипласт Северо-Запад»
Объект: причал МРТС г. Архангельск, ул. Дрейера
Адрес объекта: г. Архангельск, ул. Дрейера
Наименование обследуемой конструкции, зоны, участка:
грунт реки Северная Двина, химическое вяжущее технологии Полиграунд
Цель испытаний: определение прочности на сжатие неразрушающим методом
Методика испытаний: ГОСТ 22690-2015 "Бетоны. Определение прочности механическими методами неразрушающего контроля", ГОСТ 18105-2018 "Бетоны. Правила контроля и оценки прочности
Метод определения: неразрушающий, метод упругого отскока
Условия твердения: в ангаре при температуре -37°С...+12°С
Дата испытания конструкции: 19.04.2021
Возраст бетона на момент испытаний: 143 дня
Результаты испытаний приведены в Приложении № 1 на двух страницах.
Заключение: Согласно ГОСТ 18105-2018 "Бетоны. Правила контроля и оценки прочности" (по схеме Г):
средняя прочность бетона составляет 149,4% от требуемой;

Заместитель генерального директора
по сертификации и испытаниям

М.П.



Вовк И.В.

Страница 1 из 2

Протокол распространяется только на образцы и пробы, прошедшие испытания. Перепечатка протокола запрещена.



НИИ СМИТ

Научно-исследовательский институт
современных материалов и технологий
107061, РФ, г. Москва, ул. Хромова, 20
тел: +7 (499)-961-05-90
e-mail: info@niismit.ru
www.niismit.ru

Испытательная лаборатория "НИИ СМИТ"
Аттестат аккредитации № RU.МСС.АЛ.1060 от 07.09.2020 г.

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ № В-9
от «30» апреля 2021 года

Наименование продукции: образцы-цилиндры В30 W8
Требования к продукции: -
Количество продукции: образцы-цилиндры в количестве 6 шт
Маркировка продукции: W 27.11.2020
Дата изготовления продукции: 27.11.2020
Отбор проб: -
Дата поставки продукции: 23.04.2021
Производитель продукции: вяжущее «Полиграунд» производства ООО «Полипласт Северо-Запад»
Адрес производителя продукции: ООО «Полипласт Северо-Запад»
Основание для проведения испытаний: заявка №4/В от 02.03.2021
Цель испытаний: определение водонепроницаемости бетона
Методика испытаний: ГОСТ 12730.5-2018 «Бетоны. Методы определения водонепроницаемости», метод «мокрого» пятна
Возраст образцов на момент начала испытаний: 143 дня
Условия твердения: -
Дата начала испытаний: 27.04.2021
Дополнительные сведения о продукции: грунт реки Северная Двина, химическое вяжущее технологии Полиграунд
Результаты испытаний приведены в приложении № 1 на одной странице.

Заключение: так как образцы имеют множество включения дресвы, стекал, антрацита определить марку по водонепроницаемости по гост 12730.5-2018 определить не удалось. Два образца из шести имеют водонепроницаемость W6.

Заместитель генерального директора
по сертификации и испытаниям
М.П.



Вовк И.В.



Страница 1 из 2. Протокол испытаний распространяется только на образцы и пробы, прошедшие испытания. Перепечатка протокола запрещена.

