

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

Хайдаров Бекзод Бахтиерович

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)

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель к.т.н. Кузнецов Денис Валерьевич

Москва 2021

Общая характеристика работы

Актуальность работы

В настоящее время в связи с высокими темпами роста строительства гражданских объектов, подземных путепроводов, дорог и мостовых сооружений непрерывно возрастает потребление высококачественных минеральных вяжущих материалов. По этой причине чрезвычайно актуальным является вопрос снижения их себестоимости, прежде всего за счет частичной или полной замены такого дорогостоящего и энергоемкого сырьевого компонента как цементный клинкер на доступное техногенное сырье. Среди такого рода сырья в первую очередь требуют внимательного изучения доменные гранулированные шлаки, образующиеся в огромном количестве на металлургических комбинатах, и зола от сжигания твердого топлива тепловых угольных электростанций. Проблема энергоэффективной переработки отходов металлургического комплекса с последующим получением вяжущих материалов, обладающих высокими механическими и эксплуатационными характеристиками, занимает важное место в строительной отрасли. В данной работе на примере доменных гранулированных шлаков показана возможность получения вяжущих материалов различной марочности при использовании энергоэффективной активации отходов с применением аппарата вихревого слоя.

Цель диссертационной работы

Целью настоящей работы являлась разработка методики получения минеральных вяжущих материалов с улучшенными физико-механическими характеристиками с использованием энергоэффективной электромагнитной вихревой обработки техногенных отходов на основе систем: доменный шлак – щелочной компонент, шлак – цемент, шлак – зола-уноса тепловой станции – щелочной компонент.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- теоретическое и экспериментальное обоснование оптимальных параметров и методов процесса измельчения 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 с их 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 С–S–Н (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.

Апробация работы

Полученные результаты были представлены на следующих 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. Черногоровка. 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. Черногоровка. 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.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов работы основана на использовании современного прецизионного оборудования, аттестованных методик исследований, взаимодополняющих методов анализа и статистической обработки полученных данных.

Личный вклад автора

В диссертации представлены результаты экспериментального и теоретического исследований минеральных вяжущих материалов, которые были проведены лично автором данной работы на кафедре Функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС». Выполненные 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.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, выводов и списка литературы из 165 источников. Работа изложена на 139 страницах, содержит 57 рисунков, 48 таблиц.

Основное содержание работы

Во введении сформулирована актуальность работы, обоснована необходимость проведения исследований в данном направлении, определены цели и задачи исследований.

В первой главе приведен анализ актуальных вопросов применения техногенного сырья для получения минеральных вяжущих материалов, процессов, протекающих при твердении таких материалов, способов направленного регулирования продуктов твердения и их влияния на прочностные характеристики получаемых изделий. Проведен анализ методов механической и химической активации техногенных продуктов для получения минеральных вяжущих, а также влияния их характеристик на свойства готовых продуктов. В результате комплексного анализа литературы и патентных источников выбраны объекты исследования, обоснованы направления проведения экспериментальных работ.

Во второй главе представлены исходные материалы, а также их характеристика. В качестве исходных материалов выступали два типа доменных гранулированных шлаков (далее ДГШ) с различных металлургических комбинатов – «Северсталь» (г. Череповец) и «НЛМК» (г. Липецк). Также, в качестве исходных материалов в качестве добавок рассматривались зола-уноса Рефтинской ГРЭС, цемент марки ПЦ 500 Д0.

Представлен анализ химического и фазового, гранулометрического состава исходных материалов и других физико-химических характеристик.

Описаны методы исследования, применяемые в ходе выполнения данной работы, такие как: электронная микроскопия (сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) марки «Tescan» «Vega 3SB» (Чехия), совмещенный с приставкой элементного химического энергодисперсионного анализа Oxford Instruments INCA X-Act (Великобритания)), рентгеновская флуоресценция (рентгенофлуоресцентный спектрометр (РФЛС) марки Thermo Fisher Scientific ARL 9900 (США)), лазерный дифракционный анализ (FRITSCHE Analysette 22 NanoTec (Germany)), сорбционные методы исследования (Quantachrome Instruments, Nova 1200e (США)), анализ предела прочности на сжатие формованных образцов (INSTRON 150LX (США)), анализ пикнометрической плотности методом гелиевой пикнометрии (Quantachrome Instruments Ultrapycnometer 1000 (США)), анализ плотности методом гидростатического взвешивания, Метод рентгеновской дифракции («Дифрей 401» (Россия)), термогравиметрический анализ (Thermo Fisher Scientific (США)), для измельчения образцов использовалась шаровая мельница (МШЛ-1 ГП «Строймаш» (Россия)).

Представлена методика получения образцов вяжущих и искусственных камней с использованием вихревого электромагнитного гомогенизатора ВЭГ-80 (ООО «НПП Интор», г. Новочеркасск (Россия)).

В третьей главе проведено комплексное исследование исходных материалов и оптимизация процессов измельчения и гомогенизации доменного гранулированного

шлака. Исследован химический и фазовый состав всех исходных материалов, используемых в данной работе (ДГШ «Северсталь», ДГШ «НЛМК», зола-унос Рефтинской ГРЭС, портландцементе марки М500). Анализ химического состава исходных материалов представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав исходных материалов

Вещество	Содержание в ДГШ «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		< 0,01		–
Nb ₂ O ₅				–
Sc ₂ O ₃				–
Y ₂ O ₃				–
BaO				–
CuO				–
Cl				–

Химический состав исходных материалов позволяет оценить вязущие свойства материалов по ряду показателей, таких как: модуль основности, индекс активности, коэффициент основности и коэффициент качества. По результатам исследования химического состава доменных шлаков был проведен расчет показателей, определяющих гидравлические свойства представленных материалов. Данные, полученные при расчете, приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Сравнительный анализ показателей доменных шлаков

Показатель	Гранулированный шлак «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

Фазовый анализ исходных материалов позволяет сделать предположение о высокой гидравлической активности рассматриваемых шлаков.

Анализ физических характеристик представлен в таблице 3.

Таблица 3 – Сравнительный анализ свойств исходных продуктов

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

Гранулометрический состав исходных материалов представлен в таблице 4.

Таблица 4 – Гранулометрический состав исходных материалов

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

Портландцемент («Евроцемент М500 Д0») не имеет в своем составе минеральных добавок, состоящих из вторичных материалов металлургического комплекса. Значение величины удельной поверхности портландцемента составляет 1,7 м²/г. Гранулометрический состав находится в интервале от 0,1 до 80 мкм.

Анализ золы-уноса представлена в таблице 5.

Таблица 5 – Состав и свойства золы-уноса

Название соединения	Формула
Муллит	Al ₆ Si ₂ O ₁₃
Кварц	SiO ₂
Магнетит	Fe ₃ O ₄

Фазовый состав золы-уноса представлен в таблице 6.

Таблица 6 – Фазовый состав золы-уноса

Химическая формула соединения	Количество, массовая доля, %
SiO ₂	60,94
Al ₂ O ₃	29,85
Fe ₂ O ₃	3,28
CaO	2,10
TiO ₂	0,99
MgO	0,65
K ₂ O	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	

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

Исследования фазового состава продемонстрировали отличия двух типов шлаков. Шлак «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 рассчитаны гидравлические свойства исследуемых шлаков. Показано, что данные материалы обладают вяжущими свойствами. Отмечается, что рассчитанные теоретические показатели шлака «НЛМК» выше по сравнению со шлаком «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.

В четвертой главе представлена 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 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 коэффициент заполнения рабочей камеры аппарата и вероятного проскока обрабатываемых частиц.

Аппарат вихревого слоя представляет собой рабочую камеру, выполненную из немагнитного материала, в которую помещаются магнитные мелющие тела. Камера может быть как статической, так и проходной. Вокруг камеры располагается обмотка, создающая бегущее электромагнитное поле с требуемой частотой и необходимый уровень магнитной индукции.

Силы, действующие на тело в электромагнитном поле, можно свести к силам, прилагаемым к электрическим зарядам этого тела.

В данной работе в модели рассматриваются ферромагнитные частицы, намагниченные до насыщения, поэтому их можно рассматривать как магнитные диполи (элементарные магниты). На магнитный диполь, находящийся во вращающемся электромагнитном поле с угловой скоростью ω и напряженностью H , действуют силы, которые стремятся повернуть магнитный диполь в направлении вектора внешнего электромагнитного поля. Вращение частиц происходит только до достижения некоторого максимального уровня заполнения рабочей камеры. Когда он достигается, все мелющие тела одновременно останавливаются, при этом образуется 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. $K_{\text{крит}}$ представляет собой функцию нескольких переменных: 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:

$$K_{\text{крит}} = \frac{V_{\text{ч}}}{V_{\text{к}}} \quad (1)$$

где $V_{\text{ч}}$ – суммарный объем всех частиц, при котором они прекращают движение, см^3

V_k – внутренний объем рабочей камеры, находящийся в зоне действия внешнего вращающегося электромагнитного поля, см³.

Для магнитных стержней длиной 10 – 20 мм и диаметром 1,5 – 3 мм эмпирически определенный $K_{крит}$ колеблется в интервале 0,2 – 0,05. Аналитическое определение $K_{крит}$ весьма проблематично ввиду сложной зависимости вращения ферромагнитных тел от многих переменных при наложении электромагнитного поля и одновременными соударениями друг с другом.

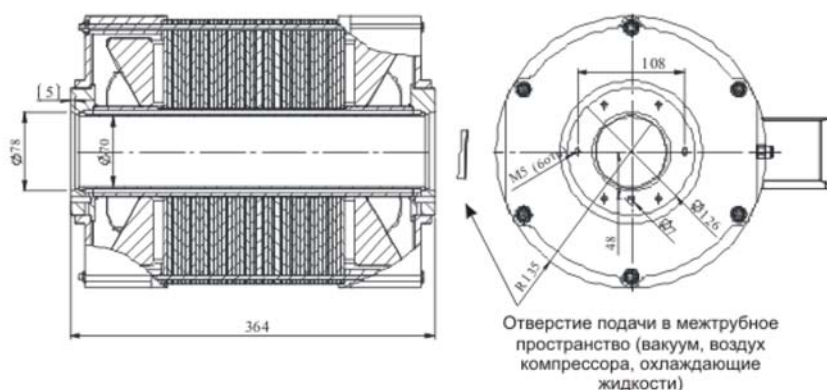
При взаимодействии немагнитной частицы с ферромагнитными телами, находящимися в вихревом слое, происходит интенсивное взаимодействие между ними, которое приводит к перемешиванию частиц или их разрушению.

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.

Для определения оптимальных технологических параметров аппарата вихревой электромагнитной гомогенизации были проведены расчеты количества стержней, учитывая геометрические особенности реактора. Внешний вид, схемы установки вихревого слоя и отдельно его реактора, а также некоторые размеры данных устройств приведены на рисунке 1.



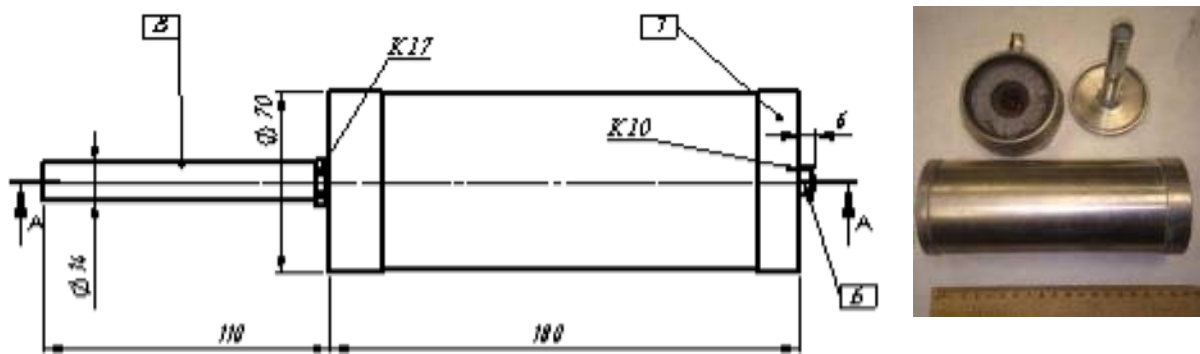


Рисунок 1 - Внешний вид, схема и геометрические размеры аппарата вихревого слоя и реактора

Размеры рабочей зоны реактора: длина 180 мм, внутренний диаметр 67 мм, Размеры мелющих тел: длина 20 мм, диаметр 2 мм.

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

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

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 (1)

$$x = K \cdot \frac{V_{\text{реактора}}}{V_{\text{цилиндра}}} \quad (4)$$

По результатам проведенного расчета построен график, отображающий зависимости количества рабочих тел от $K_{\text{крит}}$ (рисунок 2). 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.

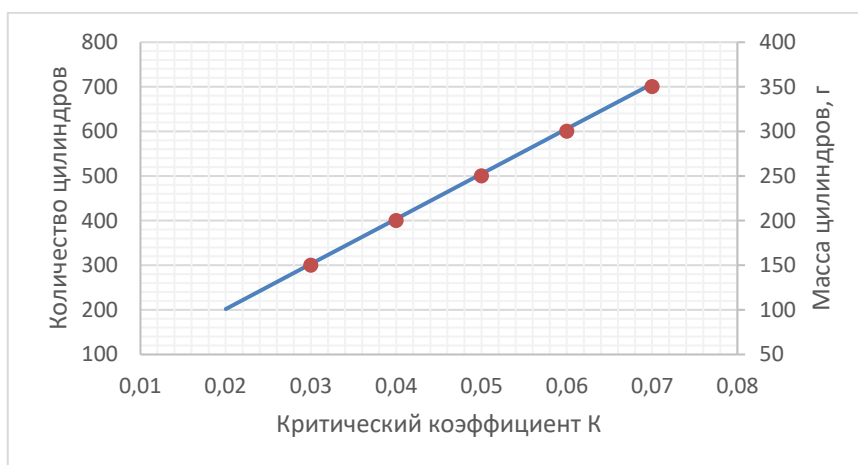


Рисунок 1 - Зависимости количества рабочих тел аппарата ВЭГ-80 от критического коэффициента

На основе экспериментов установлено, что эффективный размол происходит при $K_{\text{крит}} \geq 0,03$

Таким образом, оптимальное число рабочих тел можно определить как 300 – 700 штук. Учитывая, что средний вес стержня 2 г, то общий вес цилиндров составляет 150 – 350 г.

На основе полученных значений была составлена сетка экспериментальных образцов, приведенная в таблице 7, для определения оптимальных условий получения минеральных вяжущих на основе ДГШ.

Таблица 7 – 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

Исследование морфологии и микроструктуры, гранулометрического состава и удельной поверхности, показывают, что обработка шлаков в ВЭГ позволяет получать материал, сопоставимый по структуре с коммерческим цементом. Использование ВЭГ позволяет существенно снизить энергозатраты и значительно сократить время обработки по сравнению с шаровой мельницей.

В пятой главе представлены процесс получения и исследование минеральных вяжущих на основе ДГШ. Рассмотрены системы: шлак – щелочной цемент, шлак – зола уноса, шлак – портландцемент.

В таблице 8 представлено сводное описание составов и обозначений образцов полученных искусственных камней.

Таблица 8 – 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
«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
«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
«Северсталь»	Зола-унос	Перемешивание в ВЭГ–80	ЧЗУ10 ^В	ЧЗУ20 ^В	ЧЗУ30 ^В	ЧЗУ40 ^В	ЧЗУ50 ^В
	NaOH 5	Перемешивание					

	массовых долей, %	в ВЭГ–80						
	Зола-унос	Перемешивание в ВЭГ–80	ЧЗУ10 ^Р	ЧЗУ20 ^Р	ЧЗУ30 ^Р	ЧЗУ40 ^Р	ЧЗУ50 ^Р	
	NaOH 5 массовых долей, %	Через раствор						
«НЛМК»	Зола-унос	Перемешивание в ВЭГ–80	ЛЗУ10 ^В	ЛЗУ20 ^В	ЛЗУ30 ^В	ЛЗУ40 ^В	ЛЗУ50 ^В	
	NaOH 5 массовых долей, %	Перемешивание в ВЭГ–80						
	Зола-унос	Перемешивание 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	
«Северсталь»	М500	Перемешивание в ВЭГ–80	ЧПЦ10	ЧПЦ20	ЧПЦ30	ЧПЦ40	ЧПЦ50	
«НЛМК»	М500	Перемешивание в ВЭГ–80	ЛПЦ10	ЛПЦ20	ЛПЦ30	ЛПЦ40	ЛПЦ50	

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 полученных вяжущих материалов были созданы серии образцов искусственных камней. Для сравнения эффективности метода добавления щелочного компонента так же 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 «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 «Северсталь» и с 54 до 60 МПа для шлака ««НЛМК»».

Проведенные исследования фазовых составов образцов показали наличие фаз типа С-S-N. 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 помола 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 «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 частиц 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 «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 микроцементам, однако количество годного материала не позволяет рассматривать данный метод как коммерчески реализуемый. Установлено, что применение обработки шлака в ВЭГ-80 и последующая классификация позволяет получить материал с средним размером частиц не более 10 мкм, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к микроцементам.

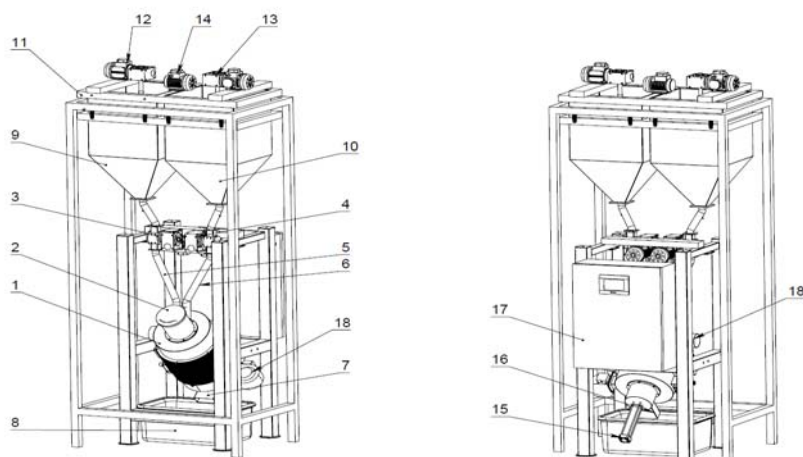
В шестой главе рассмотрено применение вяжущих на основе гранулированных шлаков. Разработан автоматический модуль смешения и гомогенизации на основе ВЭГ. Масштабированный модуль ВЭГ-160, изготовленный НПП «Интор» (г. Новочеркасск), выполнен в виде стального сварного каркаса, к которому крепятся трехфазный 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 9.

Таблица 9 – 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 3, 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 3 – Схематическое изображение автоматизированного модуля

Система 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.

Также рассмотрено применение вяжущего на основе ДШГ для упрочнения грунтов.

Технология строительства дорожных одежд с использованием местного грунта является одним из наиболее перспективных направлений развития дорожного строительства. Прежде всего, эта технология позволяет сэкономить 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. Схематическое изображение процесса стабилизации грунтов с применением минеральных вяжущих и результат укрепления показаны на рисунке 4.

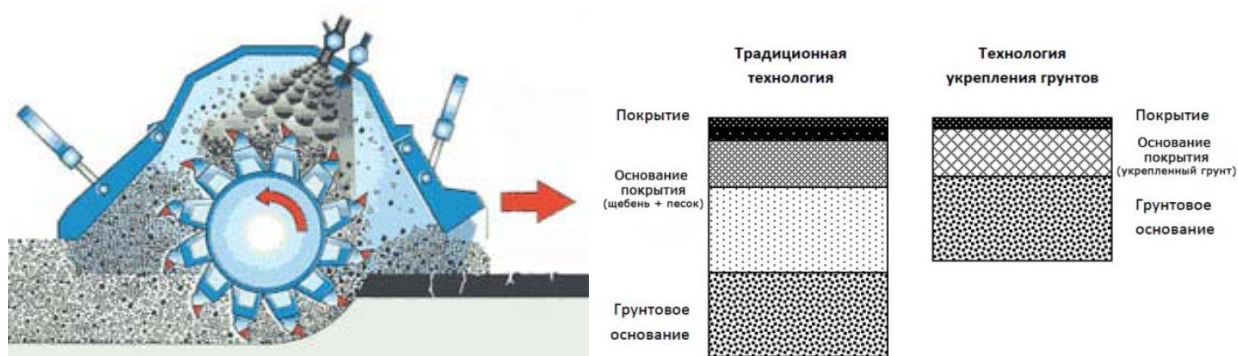


Рисунок 4 - Схематическое изображение процесса укрепления грунта и результат

Исследованы грунты. В качестве укрепляемого грунта был выбраны наиболее распространенные и, вместе с тем, наиболее трудно укрепляемые глинистые грунты. В качестве материала для укрепления был взят Кольцовский грунт (г. Новосибирск). Содержание различных соединений в Кольцовском грунте можно видеть в таблице 10.

Таблица 10 – 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 было определено, что количество гумуса в грунте составляет 0,18 %. Уровень pH грунта, определенный по ГОСТ 26423-85, составляет 6,26. Физико-механические характеристики Кольцовского грунта приведены в таблице 11.

Таблица 11 – 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

Разработаны оптимальные состава шлакогрунтовых смесей. Для проведения исследований были применены рекомендации, указанные в ранних работах по данной тематике. 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.

График зависимости плотности сухого грунта от влажности приведен на рисунке 13.

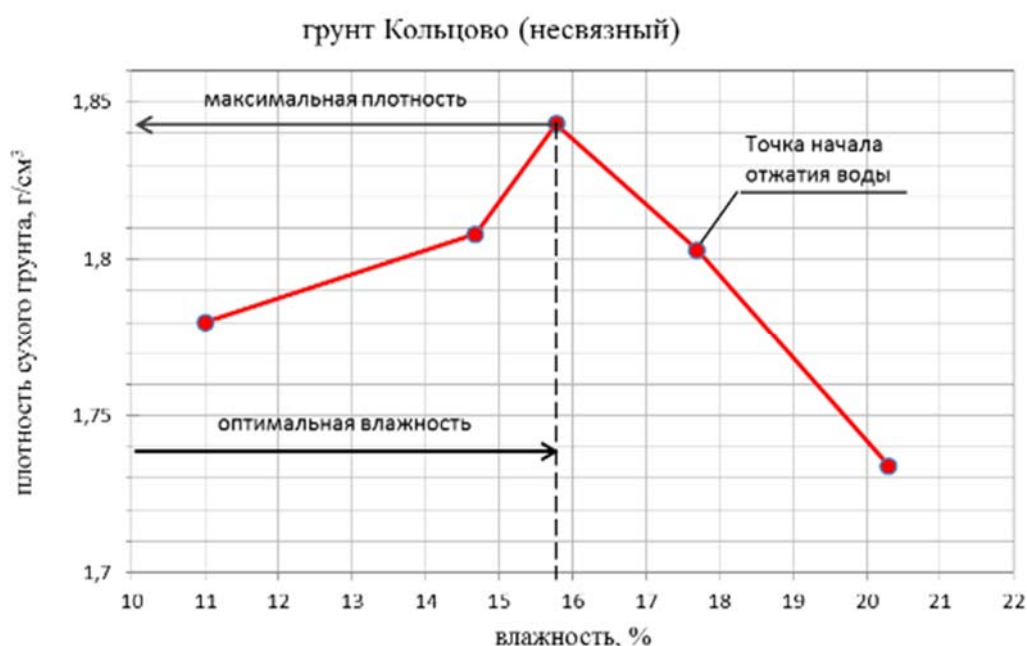


Рисунок 13 – Зависимость плотности сухого Кольцовского грунта от влажности

Ключевым исследуемым параметром является предел прочности при сжатии. Определение данной характеристики проводилось с применением гидравлического прессы ПГМ-100МГ4. Исследование проводилось на образцах, прошедших в течение 4 часов термовлажностную обработку при температуре 65 °С, а также после выдержки в течение 28, 60, 90 суток. В качестве образцов сравнения рассматривалась система грунт – цемент, которая соответствует рецептуре «ДорЦем». Результаты исследования приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Результаты определения предела прочности при сжатии грунтобетон

	Состав укрепленного грунта (УГ), %					Активатор твердения от грунта, %	ТВО	Прочность на сжатие, кг/см²		
	Грунт	ПЦ от грунта	ШДГ от	Модификатор ДС-1 от ПЦ,	Активатор твердения			28 сут.	60 сут.	90 сут.
-										

			грунта	(ШДГ)	от ШДГ			н.т.	н.т.	н.т.
1	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, 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 шлаки пригодны для применения в дорожном строительстве при укреплении грунтов оснований дорог.

Показана возможность применения 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 $-37^{\circ}\text{C} \dots +12^{\circ}\text{C}$.

Определение основных эксплуатационных характеристик изготовленных геополимерных бетонов производилось после выдержки в течение 150 дней.

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.

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 $0,61 - 3,25 \text{ м}^2 / \text{г}$. 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 ПЩ 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 геополимерные 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.

Основные положения работы опубликованы в работах:

Публикации:

1 Б.Б. Хайдаров, Д.С. Суворов, Д.В. Лысов, А.К. Абрамов, Г.Г. Лучникова, Т.Б. Хайдаров, к.т.н. Д.В. Кузнецов, к.т.н. А.В. Бычков, д.т.н. И.Н. Бурмистров, С.Л. Мамулат. Получение и исследование тонкодисперсной фракции доменных гранулированных шлаков для применения в качестве компонентов бесклинкерных вяжущих/ Новые огнеупоры, июнь 2021, стр. 56-63.

2 Khaidarov, B.B., Suvorov, D.S., Lysov, D.V., Luchnikova, G.G., Druzhinina, M.E., Kuznetsov, D.V., Bychkov, A.V., Burmistrov, I.N., Mamulat, S.L. Investigation of Mineral Hydraulic Binders Based on the Slag-Cement System Obtained with the Use of Vortex Electromagnetic Homogenization (2021) Refractories and Industrial Ceramics, 62 (1), pp. 103-107.

3 Luchnikova, G.G., Druzhinina, M.E., Khaidarov, B.B., Suvorov, D.S., Kuznetsov, D.V., Lysov, D.V., Burmistrov, I.N. Development of Energy-Efficient Techniques for Manufacturing and Studying Clinkerless Mineral Binders Made from Granulated Blast-Furnace Slag with a Fly Ash Admixture (2020) Refractories and Industrial Ceramics, 61 (1), pp. 106-111.

4 Исследование вяжущих на основе доменного гранулированного шлака с добавками цементного клинкера. Дружинина М.Э., Лучникова Г.Г., Суворов Д.С., Хайдаров Б.Б., Кузнецов Д.В., Новые огнеупоры, 2018, выпуск 4, с.40.

5 Исследование свойств зол-шлаковых минеральных вяжущих, полученных с использованием вихревой электромагнитной гомогенизации. Лучникова Г.Г., Дружинина М.Э., Суворов Д.С., Хайдаров Б.Б., Кузнецов Д.В., Новые огнеупоры, 2018, выпуск 4, с.45.

6 D S Suvorov, B B Khaidarov, D V Lysov, D V Kuznetsov, P A Zhukova, V I Kazakov and V V Gorchakov. Nanomodification of Refractories with Finely-Dispersed Additives with the Use of a Vortex Electromagnetic Homogenizer. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering Открытый доступ Том 718, Выпуск 13 January 2020.

7 Bekzod Khaydarov, Dmitrii Suvorov, Anna Pazniak, Evgeniy Kolesnikov, Vyacheslav Gorchakov, Stanislav Mamulat, Denis Kuznetsov. Efficient method of producing clinker-free binding materials using electromagnetic vortex milling.. Materials Letters, Volume 226, 1 September 2018, Pages 13-18.

8. Ilya Mazov, Bekzod Khaydarov,, Dmitrii Suvorov, Tamara Yudintseva, Denis Kuznetsov, Andrey Yudin. Cement-free Binders for Radioactive Waste Produced from Blast-furnace Slag using Vortex Layer Activation Technology, , Matec Web of Conferences 96, 00011 (2017), REE – 2016.

9. I N Mazov, B B Khaydarov, S L Mamulat. Energy effective approach for activation of metallurgical slag. IOP conference series: materials science and engineering. 112 (2016) 012011.

10. Mazov Ilya, Khaydarov Bekzod, Yudintseva Tamara et al. Metallurgical Slag-based Concrete Materials Produced by Vortex Electromagnetic Activation,. Key Engineering Materials Vol. 683 (2016) pp 221-226.

Ноу-хау:

1. Кузнецов Д.В., Хайдаров Б.Б., Суворов Д.С., Мазов И.Н., Юдинцева Т.И. Ноу-хау № 42-2015 ОИС от «18» ноября 2015 г. «Способ получения бесклинкерных вяжущих для использования в гражданском и дорожном строительстве» Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау Отдела защиты интеллектуальной собственности НИТУ «МИСиС»

2. Кузнецов Д. В., Хайдаров Б. Б., Суворов Д. С., Мазов И. Н., Юдинцева Т. И. Ноу-хау № 51-217-2016 ОИС от 12.12.2016. «Способ повышения и регулирования марочности бесклинкерных вяжущих, полученных путем обработки доменных гранулированных шлаков». Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ "МИСиС".