

Министерство образования и науки Российской Федерации
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
Институт машиностроения, материалов и транспорта

Работа допущена к защите
Руководитель ОП
_____ И. А. Матвеев
« ___ » _____ 20__ г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

работа бакалавра

ПОДБОР ДОБАВКИ К ДОМЕННЫМ ГРАНУЛИРОВАННЫМ ШЛАКАМ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ИХ ВЯЖУЩИХ СВОЙСТВ ИЛИ АКТИВНОСТИ

по направлению подготовки (специальности)

22.03.02 Metallургия

Направленность (профиль)

22.03.02_13 Интеллектуальные металлургические технологии

Выполнил
студент гр. 3332202/61301

И.И. Масгутов

Руководитель
доцент ВШ «ФиТМ», к.т.н.

П.В. Ковалев

Научный консультант

А.В. Еремин

Консультант
по нормоконтролю

И.А. Матвеев

Санкт-Петербург

2020

Министерство образования и науки Российской Федерации
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
Институт машиностроения, материалов и транспорта

Работа допущена к защите
Руководитель ОП
_____ И. А. Матвеев
«__» _____ 20__ г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ

работа бакалавра

**ПОДБОР ДОБАВКИ К ДОМЕННЫМ ГРАНУЛИРОВАННЫМ
ШЛАКАМ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ИХ ВЯЖУЩИХ СВОЙСТВ ИЛИ
АКТИВНОСТИ**

по направлению подготовки (специальности)

22.03.02 Metallургия

Направленность (профиль)

22.03.02_13 Интеллектуальные металлургические технологии

Выполнил
студент гр. 3332202/61301



И.И. Масгутов

Руководитель
доцент ВШ «ФиТМ», к.т.н.

П.В. Ковалев

Научный консультант



А.В. Еремин

Консультант
по нормоконтролю

И.А. Матвеев

Санкт-Петербург

2020

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ПЕТРА ВЕЛИКОГО
Институт машиностроения, материалов и транспорта

УТВЕРЖДАЮ

Директор Высшей Школы Физики и
Технологий Материалов

А.В.Семенча

« » _____ 2020 г.

ЗАДАНИЕ

по выполнению выпускной квалификационной работы

студенту Масгутову Искандару Ильдаровичу 332202/61301
фамилия, имя, отчество (при наличии), номер группы

1. Тема работы: Подбор добавки к доменным гранулированным шлакам для улучшения их вяжущих свойств или активности
2. Срок сдачи студентом законченной работы: 01.06.20.
3. Содержание работы (перечень подлежащих разработке вопросов):
 - 3.1. Литературный обзор, посвященный сферам использования ДГШ, в частности для улучшения свойств бетона.
 - 3.2. Исследование химической модификации ДГШ фосфатными соединениями.
 - 3.3. Исследование влияния модифицированных ДГШ на свойства бетонов.
 - 3.4. Разработка технологических рекомендаций на основе полученных экспериментальных данных.
4. Дата выдачи задания 15.10.19

Руководитель ВКР _____

подпись

Ковалев П.В.
инициалы, фамилия

Задание принял к исполнению _____

дата

21. 10. 19

Студент _____

подпись

Масгутов И.И.
инициалы, фамилия

РЕФЕРАТ

На 57 с., 23 рисунков, 16 таблиц.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ДОМЕННЫЙ ГРАНУЛИРОВАННЫЙ ШЛАК, АКТИВНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ ДОБАВКИ, БЕТОН, ЦЕМЕНТ, ШЛАК, ФОСФОР, НАБОР ПРОЧНОСТИ, АКТИВНОСТЬ ШЛАКА.

Тема выпускной квалификационной работы «Подбор добавки к доменным гранулированным шлакам для улучшения их вяжущих свойств или активности».

Целью данной работы являлась попытка химической модификации поверхности доменных гранулированных шлаков для увеличения их вяжущих свойств в составе цементных растворов.

Задачи, решаемые в ходе исследования:

1. Изучение способов активации доменных гранулированных шлаков.
2. Разработка теории химической активации шлаков фосфорными добавками.
3. Изучение влияния добавок на скорость набора прочности.

Работа проведена на базе СПбПУ и ИВС РАН, где была собрана значительная часть фактологической базы. Основу методологии составили стандартные методы испытания бетонов и его компонентов. Были проведены лабораторные испытания, в которых выявлялось влияние различных фосфористых добавок на скорость набора прочности бетонных растворов.

Результаты работы представляют интересы металлургической промышленности в вопросе утилизации доменных шлаков, строительной отрасли в целях экономии клинкера, вяжущих материалов и производителей фосфористых соединений в вопросе нового применения их продукции. На основании проведенных исследований с образцами доменного гранулированного шлака производства ЧерМК (ПАО «Северсталь») можно сделать вывод о перспективности использования его в качестве вяжущего материала и дальнейших исследований в области химической активации шлаков.

ABSTRACT

57 pages, 23 figures, 16 tables.

KEYWORDS: BLAST FURNACE GRANULATED SLAG, HYDRAULICALLY ACTIVE ADDITIONS, CONCRETE, CEMENT, SLAG, PHOSPHORUS, STRENGTHENING, SLAG ACTIVITY, CURING

The subject of this graduate qualification work is “The choice of additives for the blast furnace granulated slag to improve their astringent properties or activity”

This work is dedicated to chemical modification of the surface of blast furnace granulated slag to improve its astringent properties as part of concrete solutions.

This work covers the following aspects:

1. Research of activation methods for granular blast furnace slag;
2. Development of a hypothesis for chemical activation of slag by phosphorous additives;
3. Study of the additives' impact on the rate of increase in concrete curing.

This work was carried out on the basis of SPBSTY and the Institute of Macromolecular Compounds (IMC), where most of the factual evidence was gathered. The methodology used in the researched followed standard concrete and their compounds test methods. Laboratory tests showed the impact of different phosphorous additives on the rate of increase in curing of concrete solutions.

The results of this given work will be of interest to several industries. The metallurgical industry could apply the results of this work during utilization of blast furnace granulated slag. The construction industry can apply the results of this study to optimize the amount of clinker and binding materials. Also, producers of phosphorous products and fertilizers could benefit from a new application of their products. Based on the studies with samples of blast furnace granulated slag produced by PAO Severstal we can conclude that it is promising to use as a binder and further research in the field of chemical activation of slag.

СОДЕРЖАНИЕ

Список сокращений.....	5
Глава 1. Шлаки и граншлаки.....	6
1.1 Происхождение	6
1.2 Некоторые параметры, характеризующие шлак.....	7
1.3 Методы утилизации и переработки шлаков.....	8
1.4 Методы грануляции шлака.....	9
Глава 2. Сводные химические составы шлаков	15
Глава 3. Минералогический состав ДГШ	18
Глава 4. Существующие методы использования	20
Глава 5. Способы повышения активности ДГШ	23
Глава 6. Бетоны и процессы их получения.....	27
Глава 7. Гипотеза для бетонов	34
Глава 8. Эксперимент	40
8.1. Цель исследования:.....	40
8.2. Материалы	40
8.3. Методы и результаты.....	41
8.4. Обсуждения	50
8.5 Испытательное оборудование	52
Заключение	54
Список использованной литературы	55

Список сокращений

Граншлаки- гранулированные шлаки

Mo -модуль основности

ДГШ- доменный гранулированный шлак

АКД – активная комплексная добавка

АМД- активная минеральная добавка

К. кач – коэффициент качества, определяющий гидравлические свойства шлака

ППП – потери при прокаливании

W - влажность

ШПЦ – шлакопортландцемент

Керамдор – разновидность керамзита.

C₃S - алит, трехкальциевый силикат $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$

C₂S - белит, дикальциевый силикат $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$

C₃A - трехкальциевый алюминат, - отчасти $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ и соединения непостоянного состава

C₄AF - целит, алюмоферритная фаза $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$

Глава 1. Шлаки и граншлаки

1.1 Происхождение

В ходе получения чугуна, в доменном процессе, железная руда после прохождения серии физико-химических процессов дает несколько основных продуктов, одним из которых является доменный шлак. Формально протекающие процессы могут быть, в самом общем виде описаны следующими реакциями (термодинамические параметры некоторых из описанных реакций приведены в таблице) [1, 2]:

Таблица 1.1 - Основные химические реакции, протекающие в доменной печи и их термодинамические параметры

№	Уравнение реакции	ΔG^0_{298} Дж	ΔG^0_{2000} Дж
	При температурах выше 800 К реакция распада CH_4 идет в прямом направлении:		
	$\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$	10,2	-26,1
	В окислительной зоне печи:		
2	$2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$	-68,6	-143,1
3	$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$	-131,5	-132,1
4	$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$	-85,8	-36,7
5	$\text{CH}_4 + 3/2\text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	-68,2	-86,2
6	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	-89,2	-88,8
7	$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2$	-14,4	-69,5
8	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	-49,1	-75,3
9	$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$	-76,5	-45,4
	В восстановительной зоне печи:		
10	$\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ - р. газификации	30,0	-44,1
11	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	21,	-38,3
12	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$	23,0	-37,5
13	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$	17,9	-35,1
	Конверсия:		
14	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ - р. вод. газа	-5,6	5,3

В среднем, на каждую тонну получаемого чугуна образуется 300-500 кг шлака [3], [4], который, в свою очередь, на 90% состоит из так называемой «пустой породы» и шлакообразующих веществ. Под термином «пустая порода» подразумевается сложные алюмосиликаты и алюмосиликатные

соединения кальция, которые содержатся в руде (агломерате) и вводимых в виде извести и/или известняка для «раскисления» шихты, и аналогичные соединения магния, калия, железа. Шлакообразующие вещества – известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$, известняк CaCO_3 , доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, полевой шпат CaF_2 . Учитывая все сказанное, можно сказать, что шлак представляет из себя сложную систему, в которой присутствуют основные (CaO , MgO), кислые (SiO_2 , P_2O_5) и амфотерные оксиды (Al_2O_3 , Fe_2O_3), а также незначительные примеси других элементов [4]. Стоит отметить, что некоторые из этих оксидов имеют очень высокую температуру плавления (SiO_2 - 1710, Al_2O_3 - 2050, CaO - 2570, MgO - 2800 °C), значительно выше температуры шлака в доменной печи. Однако определенное соотношение их между собой позволяет им образовывать легкоплавкие соединения (температура плавления ниже 1300°C), которые к тому же обладают хорошей текучестью [5].

1.2 Некоторые параметры, характеризующие шлак

Для характеристики доменных шлаков обычно применяют следующие условные понятия [6]:

- Основность ($\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$) – простейший способ охарактеризовать химические свойства шлака. Отношение массовых концентраций оксида кальция (II) и кремнезёма.
- Общая основность (модуль основности (Mo)) ($\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$) – при значительных содержаниях Al_2O_3 и MgO для характеристики основности используют отношение $(\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$. Данный параметр, в строительной отрасли используется в качестве характеристики устойчивости при известковом распаде. Если $\text{Mo} < 1$, то шлаки относят к кислым и неподверженным известковому распаду. И наоборот, при $\text{Mo} > 1$ шлак относят к основным и склонным к известковому распаду. [7]

- Модуль активности ($\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$) – соотношение между кремнеземом и глиноземом, которое вместе с другими параметрами говорит о десульфуризирующей способности шлака.

Не менее важными являются и физические свойства шлака, например - вязкость. Скорость окисления примесей, массообмен между расплавом металла и самим шлаком в жидком состоянии напрямую будут зависеть от вязкости.

1.3 Методы утилизации и переработки шлаков

В относительно устаревших технологических процессах доменный шлак сливается в отвалы, без переработки (отвальный шлак). В несколько более современных [8] он полностью, или частично перерабатывается. На сегодняшний день, одним из наиболее простых и наиболее распространённых способов переработки шлака является его грануляция, где, расплавленный шлак (температура 1450-1550°C) диспергируется на грануляторе [4].

Сегодня, более половины всех доменных шлаков гранулируется: в Европе до 100%, в России – примерно половина. [4]. Схема переработки шлаков [9] представлена на рисунке 1.1



Рисунок 1.1 - Схема переработки доменных шлаков

1.4 Методы грануляции шлака

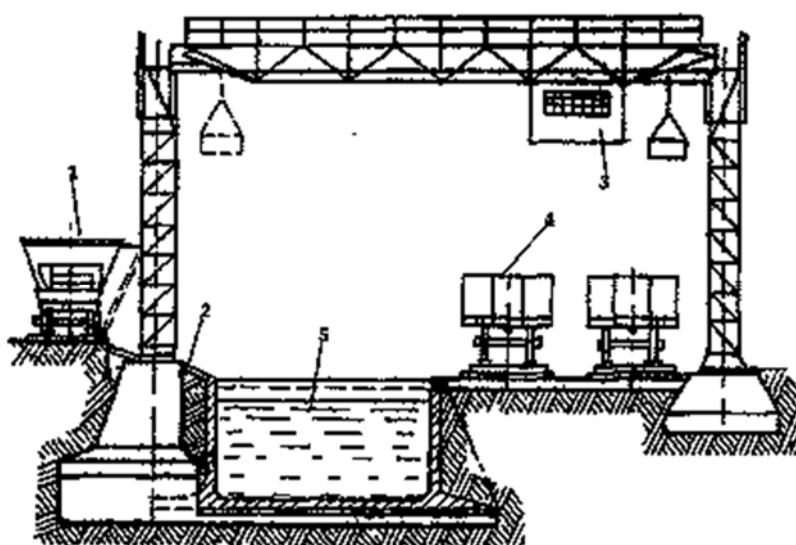
Различают три вида грануляции: мокрая, сухая и полусухая, которые различаются интегральным расходом воды.

1.4.1 Мокрый способ

Мокрый способ [10] грануляции шлака в бассейнах (рисунок 1.2) – наиболее «возрастной»: расплав из ковша переносится в бассейн с водой. Грейферный кран выгружает на площадку остывший шлак для вылеживания и обезвоживания или загружает его непосредственно в вагоны. Гранулированный шлак, полученный мокрым способом, содержит 25 – 30% «балластой» влаги, что создает дополнительные проблемы при хранении и транспортировке в зимнее время. Seriously технологически затрудняется и удорожается погрузка и выгрузка из-за примерзания шлака. Потребность в воде при мокром способе составляет около 3 м³/т. Просушка гранулированного шлака перед помолом также требует дополнительных затрат на топливо.

Оборотные воды после грануляции содержат взвешенные и ядовитые вещества, такие как тиосульфаты, аммиак, сероводород, известь. У таких вод высокая жесткость и повышен рН. Попадание таких вод в водоемы приводит к их отравлению.

Стоит также отметить, что при контакте шлакового расплава и воды, выделяется огромное количество пара. Серосодержащие соединения в шлаке гидролизуются и в парогазовой смеси образуются серосодержащие отравляющие газы. Удельные выбросы сероводорода могут достигать до 2 кг/т шлака, в зависимости от технологии и состава шлака.



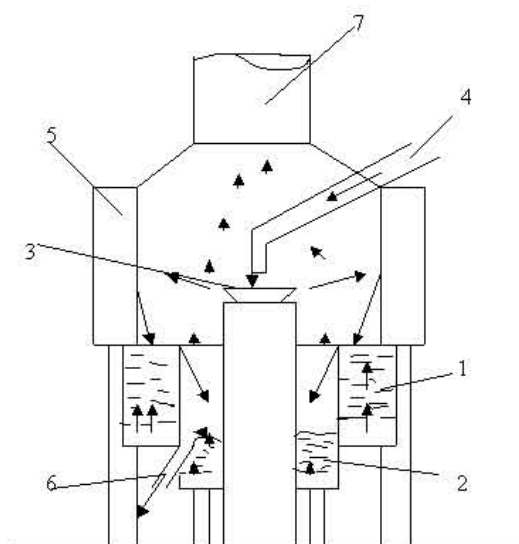
- 1-шлаковозный ковш;
- 2-откос;
- 3-грейферный кран;
- 4-железнодорожный вагон
- 5-бассейн;

Рисунок 1.2 – Схема бассейновой установки для грануляции шлака

1.4.2 Сухая грануляция(воздушная)

Наиболее перспективный метод, отличается возможностью утилизации тепла шлака, а также не имеет такого сильного влияния на экологическую обстановку.

На рисунке 1.3 представлена схема установки сухой грануляции: Через закрытый желоб расплавленный шлак подается в контейнер для грануляции. Шлак попадает прямо на вращающуюся чашу, размещенную в центре контейнера. Расплав дробится на мелкий частицы до 2 мм. за счет быстрого вращения чаши и встречного потока воздуха. Частицы шлака разлетаются в разные стороны и соприкасаются с охлаждаемыми стенками контейнера. Затем они падают вниз в зоны псевдооживленных слоев, где дополнительно охлаждаются. Скорость охлаждения оказывается достаточной для образование стекловидного ДГШ.



- 1 – зона первичного псевдооживленного слоя;
- 2 – Зона вторичного псевдооживленного слоя;
- 3 – вращающаяся чаша;
- 4 – желоб для подвода шлака;
- 5 – охлаждаемые стены контейнера;
- 6 – отверстие для выгрузки ДГШ;
- 7 – труба для отведения пара.

Рисунок 1.3 – Грануляция расплавленного шлака и установка извлечения тепла производительностью 40 т/ч.

Основными проблемами данного метода является быстрый износ оборудования и точная настройка процесса охлаждения, что серьезно повышает стоимость использования данного оборудования.

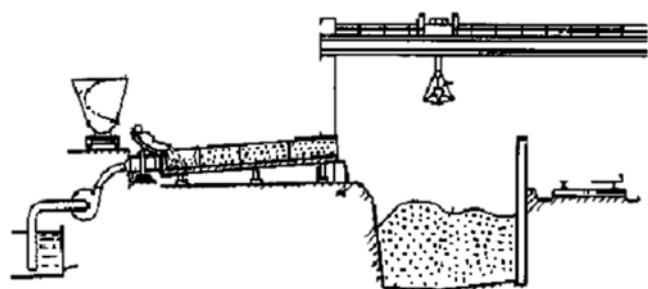
1.4.3 Полусухая грануляция

Самыми распространенными на данный момент видами грануляции считается гидрожелобной и барабанный, относимыми к «полусухим» процессам. При полусухой грануляции расход воды уменьшается и составляет 1- 2 м³ на тонну готового продукта, влажность снижается до 7 – 15%. При этом полусухой метод более производителен, чем ранее описанный мокрый.

При гидрожелобной грануляции расплав дробится ограниченным количеством воды. Под большим давлением вода выливается на желоб, куда сливается с ковша расплав. На складе гранулированный шлак сушат. Воду, которая остается после сушки сливают в отстойник. Откуда позже перекачивается в систему оборотного водоснабжения.

Схема грануляции шлака на гидрожелобных установках представлена на рисунке. 1.4, которая включает состоит из следующих аппаратов: шлакоприемную ванну, которая примыкает к стальному желобу длиной 9-10,5 м. К торцу желоба приделана гидронасадка, которая сделана из отдельных отверстий и щелей. Вода подается на гидронасадку под давлением 0,4-0,8 МПа

и в количестве 2,5-3,5 м³/т шлака. Она подхватывает снизу стекающий в желоб жидкий шлак. Мгновенно переходя в газообразное состояние при контакте с раскаленным шлаком, вода (частицы пара) дробит его на капли. Происходит «разбрызгивание» (до 40 метров), раздробленные частицы шлака охлаждаются на воздухе.



- 1 – шлаковозный ковш;
- 2 – шлакоприемник;
- 3 – гидронасадка;
- 4 – желоб;
- 5 – гранулированный шлак.

Рисунок 1.4 - Схема установки гидрожелобной грануляции доменного шлака.

Недостатками данного метода являются те же нарушение некоторых экологических правил, что и при мокрой грануляции. Периодически происходит затопление прилегающих территорий и выброс вредных паров, содержащих сероводород.

В ряде европейских стран распространен гидрожелобной способ грануляции шлака, который имеет некоторые отличия [11]. Из приемного желоба шлак струей попадает в закрытую камеру. В передней части этой камеры расположена гидронасадка. Далее, шлак поступает в желоб, находящийся ниже, где дополнительно обрабатывается водой. После этого, шлак вместе с водой сливается в бассейн. Под решетчатое дно бассейна засыпан слой фильтрующего гравия разных фракций. Для удаления воды имеются специальные отверстия. Для предотвращения загрязнения фильтрующего слоя, через него периодически продувают воздух. Это позволяет снизить количество взвеси в воде до величин порядка 3,5 мг/л, что значительно упрощает дальнейшее использование вод в системе обратного водоснабжения.

Грануляция на барабанных установках (рисунок 1.5). Под шлакоприемной ванной прокладывается широкий лоток с щелевыми соплами.

Сквозь которые производится подача воды под струю шлака (давление воды 0,2 – 0,5 МПа, 0,8 – 1,0 м³ на тонну шлака). Далее, дисперсия шлака с водой попадает на лопастной грануляционный барабан, длиной около 1,5 – 2,0 м. Вращение барабана осуществляется на скоростях 250 – 600 об/мин, при этом поток шлака и воды разбивается лопастями на мелкие частицы шаровидной формы. Пульпа попадает на площадку складирования, откуда грейферный кран отгружает ДГШ в вагоны.

Различия в барабанных установках довольно незначительны, главной особенностью различных типов установок становится способ подведения воды. Основными недостатками барабанной грануляции, в целом, является необходимость частых ремонтов, из-за вращающихся элементов и ухудшение качества продукции, так как образуется достаточно большое количество волокнистого шлака.

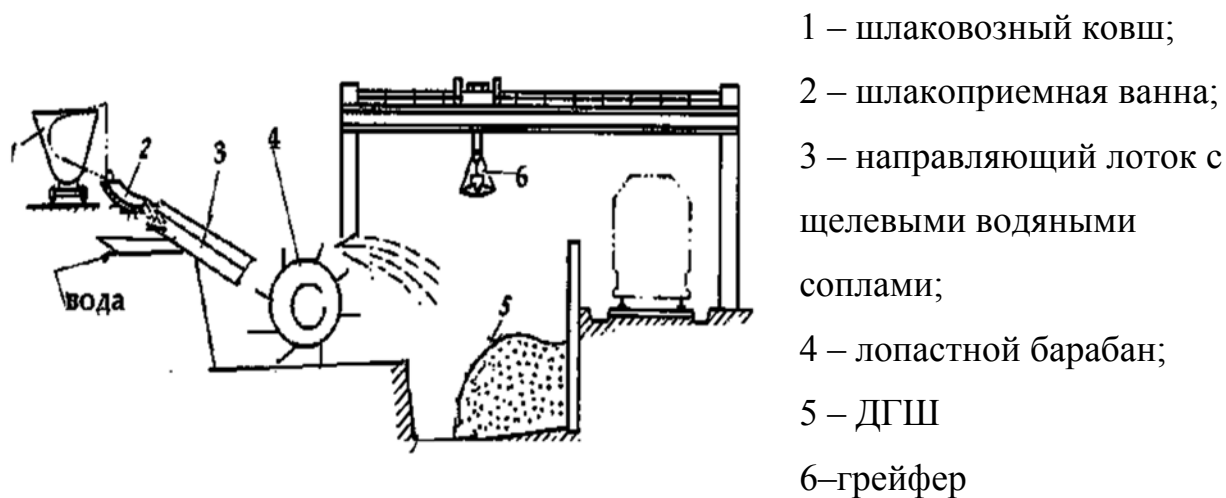


Рисунок 1.5 – Схема установки для грануляции доменного шлака барабанным способом

В технически развитых странах, таких как Япония и ведущие страны Европы наблюдается тенденция к переходу на сухой метод грануляции. На рисунке 1.6 показаны доли методов грануляции на примере европейских стран. [11, 12]

Доля ДГШ в %, полученная разными методами.

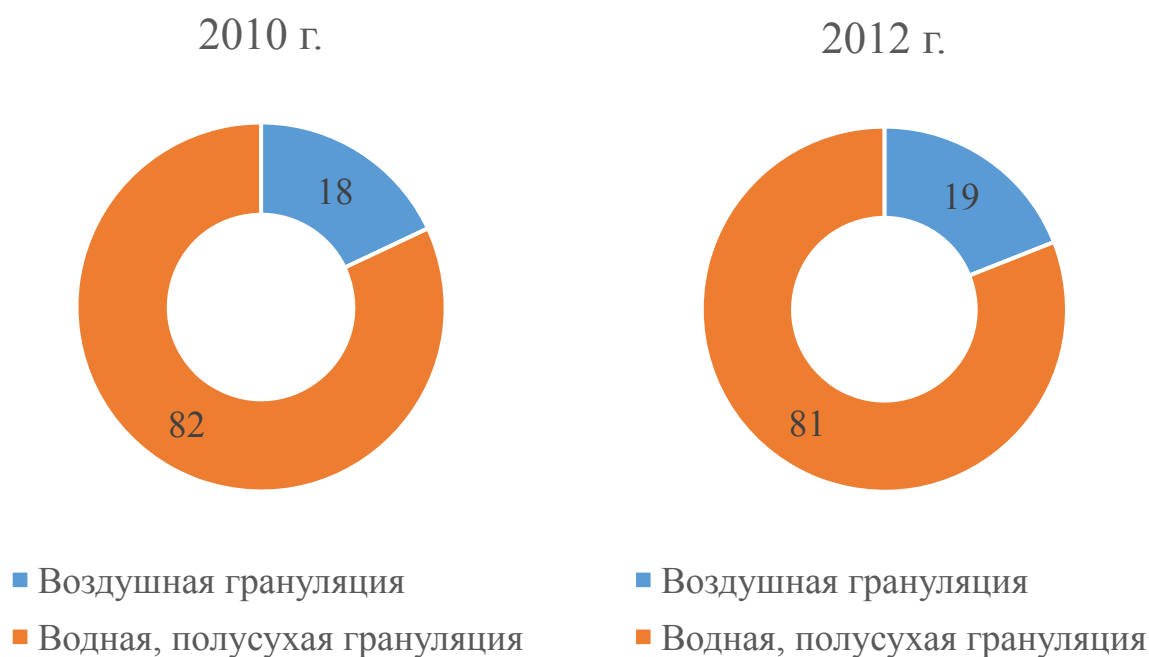


Рисунок 1.6 - Диаграммы изменения доли ДГШ, полученного сухими и мокрыми методами в 2010 и 2012 г.

Если подвести предварительны итог, то можно отметить, что наиболее распространёнными, в промышленности, на данный момент, способы грануляции это - водные методы. Но при водных способах грануляции возможно протекание целой серии реакций между химически реакционноспособными компонентами ДГШ и водой. Это приводит к тому факту, что шлаки, гранулированные водными и сухими способами, достаточно сильно различаются по «активности», минералогическому и химическому составу [10]. ДГШ после мокрых методов грануляции характеризуется низкой активностью.[13]. Сухие методы грануляции позволяют получить продукт с большим количеством гидравлически активных минералов. Стоит отметить, что под термином «активность» в первую очередь стоит понимать гидролитические процессы с образованием водных растворов извести.

Глава 2. Сводные химические составы шлаков

Если формально говорить о химическом составе образующегося шлака (в дальнейшем – доменный гранулированный шлак, ДГШ) то в литературе достаточно широко представлены данные о ДГШ разных Российских и зарубежных производств [13-16]. Во многом он (состав) зависит от конкретных технологических параметров [17], а именно:

- исходного состав шихтовых материалов;
- способа подготовки шихтовых материалов;
- технологического процесса доменной печи;
- шлакообразующих веществ и раскисляющих материалов;
- метода грануляции.

Некоторой сложностью, при описании общего химического состава ДГШ, из разных источников, является разница в подходах и параметрах измерения у производителей: некоторые источники не приводят данных по технологически второстепенным элементам, в некоторых источниках описаны сумма щелочных металлов, в других – они приводятся как отдельные элементы, и пр. Все значения в приведенных ниже таблицах- в % масс.

Таблица 2.1- Типичные химические составы ДГШ различных производств (масс. %) [20]

Производитель	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O
ПАО «Северсталь», г. Череповец	34.93	38.46	9.6	8.46	0.21	1.21	0.4	0.35
ОАО «Западно-Сибирский МК», г. Новокузнецк	36.3	37.45	10.79	12.39	0.52	1.45	0.39	0.26
ОАО «Челябинский МК», г. Челябинск	43.9	38.7	3.59	11.4	0.31	0.35	0.88	0.21
ОАО «НЛМК», г. Новолипецк	40.8	41.6	9.35	7.5	0.63	0.45	0.1	0.2

Продолжение таблицы 2.1

ОАО «Нижнетагильский МК», г. Нижний Тагил	34.29	37.7	8.97	13.9	0.59	2.11	0.76	0.24
Jianlong Iron & Steel Group, Китай [16]	26.65	46.83	7.61	14.25	0.27	-	-	-
Nippon steel & Sumitomo metal, Япония [3]	-	38-42	0.6	-	-	-	-	-
Kotouč Štramberk, Ltd., Чехия [19]	42.5	36.3	11.7	6.8	-	-	0.36	-
ОАО «Азовсталь», Украина	38.74	47.47	3.73	6.87	0.39	0.15	0.1	0.26

Химический состав ДГШ даже одного производства непостоянен и достаточно сильно меняется в зависимости от изменения параметров сырья и других факторов. В качестве примера в таблице 2.2 приведены химические анализы серии образцов ДГШ ПАО «Северсталь», взятые из разных источников.

Таблица 2.2 - Химический состав ДГШ ПАО «Северсталь» из разных литературных источников (масс. %)

Источник	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	TiO ₂
Испытания бетонов с использованием ДГШ 2005 г. [18]	35.56	36.28	10.39	31.01	-	1.31
Анализ строительных материалов, 2007 г.[20]	34.93	38.46	9.6	8.46	0.21	1.21
Аналитическая лаборатория Северстали 2018 г.	36.7	37.0	11.9	11.3	0.38	1.22
Предоставлены производителем, 2019 г.	37.73	36.66	11.54	10.9	0.53	1.48

После усреднения результатов можно получить типичным химический состав ДГШ для одного периода работы производства (таблица 2.3):

Таблица 2.3 Усредненный химический состав ДГШ ПАО «Северсталь» (масс. %)

SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	TiO ₂
36.2	37.1	10.8	10.8	0.4	1.3

Еще более обобщая химический состав ДГШ различных производств [9-21] можно получить представление, в каких пределах изменяется химический состав ДГШ:

Таблица 2.4 - Диапазон колебаний химического состава ДГШ (масс. %)

SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	S
32-42	32-45	5-15	7-16	0.2-1	1-2

Полученные ДГШ складировались в шлакоотвалы, где могут находиться достаточно длительное время (до десятков лет). При этом возможно изменение их и минералогического и химического состава в результате изменения фазового состава ДГШ, вымывания легкорастворимых и химически реакционноспособных компонентов шлака. В качестве примера в таблице 2.5 приведены химические параметры материала шлакоотвала ДГШ ПАО «Северсталь», взятые с различных интервалов глубин.

Таблица 2.5 Химический состав ДГШ в зависимости от глубины отвала. (масс. %)

Материал	Глубина, м	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O
ДГШ	0-5	36.4	35.5	11.4	12.3	0.33	1.33	0.61	0.58
	5-10	36.6	37.6	9.74	10.3	0.29	1.13	0.43	0.52
	10-15	35.6	36.1	11.3	11	0.34	1.5	0.56	0.61
	15-20	35.9	36.4	10.9	9.59	0.29	1.43	0.46	0.5
	20-25	34	36.9	9.92	8.5	0.18	1.21	0.32	0.5
	25-30	34.9	36.4	10.3	9.5	0.24	1.19	0.4	0.48

Глава 3. Минералогический состав ДГШ

К сожалению, данных по минералогическому и фазовому составу ДГШ представлены в значительно меньшем числе источников [6, 13, 14, 17, 21]. Второй сложностью при обсуждении минералогического состава ДГШ является тот факт, что различные аналитические и производственные лаборатории по-разному называют одни и те же минеральные фазы, что приводит к путанице. Однако, можно говорить об некоторых общих чертах минералогического состава ДГШ всех рассмотренных производств. Основными компонентами ДГШ, при воздушном охлаждении, являются, по данным обзорной работы [17]:

- акерманит 2CaO-MgO-2SiO_2
- геленит $2\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$
- воластонит CaSiO_3
- ортосиликат кальция (дисиликат кальция) Ca_2SiO_4
- мервинит 3CaO-MgO-2SiO_2
- анортит $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-}_2\text{SiO}_2$
- монтиселлит (ортосиликат кальция магния) CaO-MgO-SiO_2
- минераллы группа меллинита $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ – $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (меллининовые стекла).

Практически во всех работах [6, 13, 14] отмечается заметное присутствие карбоната кальция - кальцита CaCO_3 и серы в виде ольдгамита - сульфида кальция CaS , общее количество которого может достигать до 1 % (см. таблицу 2.4)

Авторы [13] методами рентгенофазового, гамма-спектрометрического анализа и электронно-зондового микроанализа более детально и количественно описывают состав ДГШ (пробоподготовка – гранулированный шлак, водный процесс и отвальный шлак) шлаков ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог»: они приводят данные для трех гранулометрических фракций – мелкой, средней и крупной, и проб отвального шлака (таблица.3.1).

Таблица 3.1 - Минералогический состав ДГШ по данным рентгенофазового анализа гранулометрических фракций гранулированного и отвального доменного шлака [13]

Фаза	Массовая доля минералов (%) в гранулометрических фракциях, мм				
	гранулированный шлак				отвальный шлак средняя проба
	<0,63	1,25—2,5	> 10, цвет		
белый			серый		
Кварц SiO_2	8,6	7,7	—	—	—
Альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	14	0,97	—	—	—
Кальцит CaCO_3	9,3	9,3	5,3	33,2	—
Геленит $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7$	—	—	55,9	24,5	—
Окерманит $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7^*$	—	—	9,5	5,5	10,0
Микроклин KAlSi_3O_8	—	—	—	6,5	2,5/400
Ранкинит $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$	—	—	28,9	4,8	16/102
Псевдоволластонит $\alpha\text{-CaSiO}_3^*$	—	—	—	4,3	—
Ольдгамит CaS	—	—	0,48	15,1	—
Мервинит $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$	—	—	—	6,1	—
Бредигит $\alpha'\text{-Ca}_2\text{SiO}_4^*$	—	—	—	—	1,6
Сребродольскит $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	—	—	—	—	29,8/141
Якобсит MnFe_2O_4	—	—	—	—	8,5/418
Ларнит $\text{Ca}_2\text{SiO}_4^*$	—	—	—	—	32/90

* Гидравлически активные минералы.

Авторы [13] отмечают, что средняя проба отвального доменного шлака ОАО «Арселор-Миттал Кривой Рог» по составу весьма существенно отличается от проб гранулированного шлака. Основными фазами являются ларнит $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ и железосодержащая фаза сребродольскит $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, в заметных количествах присутствуют ранкинит $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, окерманит $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ и железо-марганцевая шпинель якобсит MnFe_2O_4 . В малых количествах присутствуют микроклин и бредигит. В отличие от ДГШ данного предприятия, отвальный шлак содержит гораздо больше гидравлически активных минералов — 43,6 %: 10 % окерманита, 1,6 % бредигита и 32 %

ларнита. Судя по минералогическому составу, отвальный шлак может проявлять более высокую активность при взаимодействии с водой.

Часть минералов – окерманит $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, бредигит α' - Ca_2SiO_4 , ларнит β - Ca_2SiO_4 , псевдоволластонит α - CaSiO_3 достаточно химически активны в реакциях гидролиза, что описывается авторами термином «гидравлически активные минералы». Предполагается, что эти компоненты шлака при взаимодействии с атмосферными осадками реагируют как с водой, так и между собой, создавая в массе шлака химически активную среду, при действии которой на остальные компоненты шлака образуются новые компоненты, не являющиеся кристаллическими, и они могут постепенно вымываться водой из основной массы ДГШ. Этот вывод авторов коррелирует с изменениями химического состава отвалов Северсталь (см. таблицу 2.5), где заметно уменьшение содержания калиевых и натриевых соединений по мере увеличения глубины взятия пробы. Предположение о вымывании компонентов водой и изменение минералогического и химического состава, а также следующего из этого потери механической прочности, находит подтверждение в экспериментах проведенных компанией ПАО «Северсталь», где сравнивался ДГШ после 5-летней выдержки под атмосферными условиями и свежеполученный ДГШ. Механическая прочность шлака снизилась за этот период примерно на 15%. Однако, данный факт может объясняться как изменением химико-минералогического состава ДГШ, так и его растрескиванием в результате снятия высоких внутренних напряжений образующихся при быстром охлаждении расплава шлака, содержащего большие доли стеклообразующих минералов при грануляции.

Глава 4. Существующие методы использования

На основании данных литературных источников [3,4,9,15-19,21-26] можно выделить два основных направления использования ДГШ:

- технологии, где ДГШ применяется сам по себе, без существенной модификации;

- технологии, включающие в себя существенную модификацию ДГШ или использования его как исходного компонента в химическом синтезе.

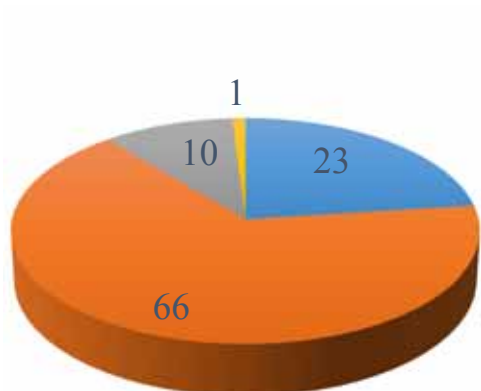
К первой группе можно отнести все производства, где ДГШ используется как заменитель щебня или как твердый наполнитель: искусственный щебень (дорожное и домовое строительство [3,4,9,16-19, 26], АМД(АКД) и все изделия с применением ДГШ (тротуарная плитка [22], твердые наполнители для асфальтобетона, наполненные полимеры [23]), минеральные удобрения, фасадная керамика, декоративный бетон, сорбенты для очистки тяжелых ионов, раскислители почв. [24]

Ко второй группе [7,18] относятся все технологии, включающие глубокую переработку ДГШ: получение цементного клинкера (использование вместо глинистых-мергелевых компонентов при получении цементов) [3,15], керамдор [24] и т.д.

Даже при отсутствии актуальных, на настоящее время, данных по использованию ДГШ в Европе [11, 12], и использовании информации за 2010-2012 г., которые приведены на рисунке 4.1 можно отметить тенденцию к уменьшению доли применения шлаков и возрастающую тенденцию к их накоплению в шлакоотвалах. Это хорошо коррелирует с общемировым трендом на рост цены энергоносителей (уголь, нефть, газ), необходимых для глубокой переработки ДГШ для производства цементов. Или данную тенденцию можно объяснить нестабильностью его состава. Для любого технологического процесса крайне нежелательно иметь нестабильные параметры. Цементная промышленность, которая является главным потребителем ДГШ в качестве вяжущего материала крайне тяжело переносит нестабильность состава ДГШ.

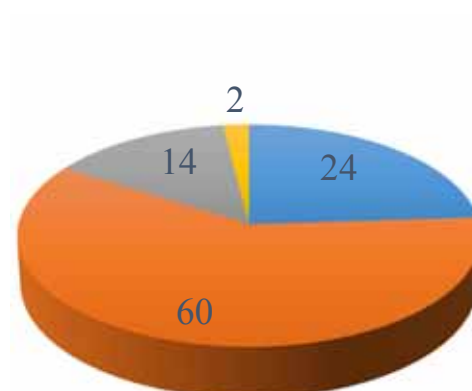
Доля использования в % от общей массы ДГШ в Европе

2010 г.



- Дорожные конструкции
- Производство цемента и вяжущих
- Шлакоотвалы и хранилища
- Другое

2012 г.



- Дорожные конструкции
- Производство цемента и вяжущих
- Шлакоотвалы и хранилища
- Другое

Рисунок 4.1 - Сферы применения ДГШ в Европе за 2010,2012 г.

Если учесть, что с каждым годом производство чугуна и стали только увеличивается (рисунок 4.2), а качество шихтовых материалов снижается, то количество шлака будет пропорционально возрастать.

Диаграмма увеличения выпуска продукции по годам [12]

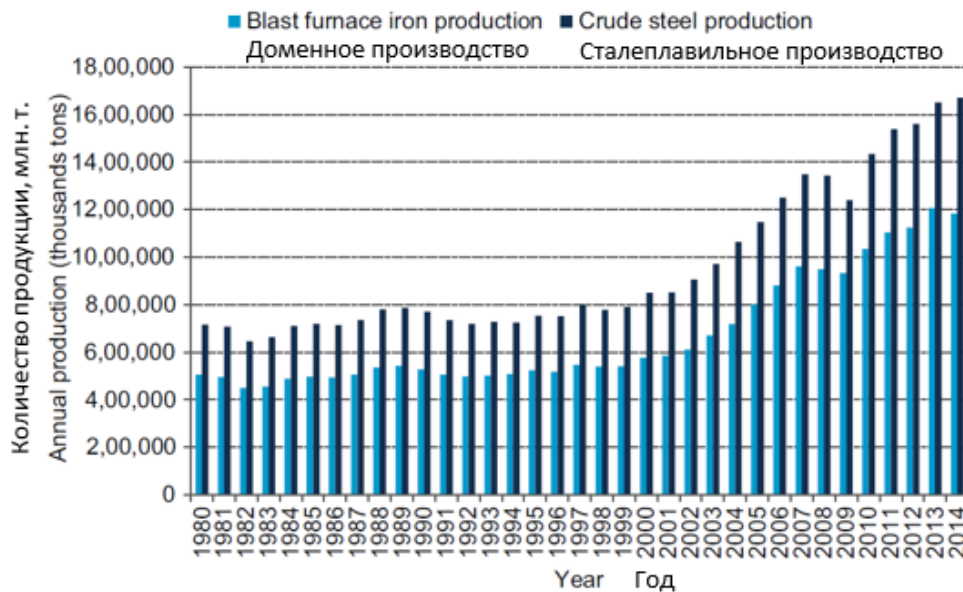


Рисунок 4.2 - Производство чугуна и стали с 1980 по 2014 г.

Становится очевидным, что проблема утилизации ДГШ становится с каждым годом все острее. Увеличение площадей под шлакоотвалы, отравление воды щелочными компонентами, которые вымываются осадками из шлака, запыление - все это, нанесет огромный вред окружающей среде и ведет к снижению целого ряда технико-экономических показателей производств.

Для повышения доли использования ДГШ в промышленности. в качестве вяжущего материала при строительстве дорог и производстве железобетонных конструкций возникает задача или по увеличению активности, или по модификации ДГШ.

Глава 5. Способы повышения активности ДГШ

На настоящее время существуют три основных пути повышения активности ДГШ или модификации свойств граншлаков:

1. изменение физических размеров гранулята, измельчение;
2. термическая обработка ДГШ.
3. химическая модификация ДГШ;

Изменение физических размеров гранулята, измельчение

Измельчение [25-27] является наиболее простым и часто применяемым способом повышения активности ДГШ. Как отмечается в иностранных [3] [19]) источниках, увеличение удельной поверхности контакта имеет решающую роль в увеличении активности. Наиболее вероятной причиной изменения свойств ДГШ при размоле является задействование ранее недоступных (невыщелоченных) фрагментов частиц ДГШ, содержащих «гидравлически активные компоненты» - минеральные фазы с повышенным содержанием кальция и легко вступающие в процессы дальнейшего гидролиза.

Основными недостатками данного способа являются:

1. большие энергозатраты на стадию измельчения (они возрастают в как квадратичная функция от требуемого размера получаемых частиц);
2. большие капитальные вложения в основное оборудование;
3. износ основного оборудования, и, его сопутствующая амортизация;
4. резкое падение производительности основного оборудования при необходимости более глубокого измельчения.

По данным ЗАО «НИЦ «Гипроцемент-Наука» для достижения удельной поверхности ДГШ в $\sim 4500 \text{ см}^2/\text{г}$ (по Блейну) требуется затратить 70 мин. и 85 кВт•ч/т, а для тонкости помола ДГШ в $\sim 6000 \text{ см}^2/\text{г}$ потребуется 120 мин. и 145 кВт•ч/т. Испытания проводились на шаровых мельницах.

К положительным сторонам данного метода следует отнести его простоту и технологичность (т.к. нет необходимости использовать химические технологии).

Наиболее распространены следующие технологии помола (измельчения):

центробежный [26];

валковый [27];

шаровые мельницы [6, 25];

Термическая обработка ДГШ

Сутью метода является уменьшение пористости и общего содержания аморфной стеклянной фазы в ДГШ [28]. Данная технология не получила значительного распространения ввиду больших затрат на теплоносители и низкую общеэкономическую эффективность.

Химическое модифицирование ДГШ

Достоверно известно [15], что при температуре окружающей среды доменные гранулированные шлаки практически не проявляют химической активности при взаимодействии с водой и отчасти, только очень медленно твердеют (слеживаются). Лишь при воздействии внешних (механических, химических или тепловых) факторов их реакционная способность повышается. Активно взаимодействуя с водой и/или цементом, раствор достаточно быстро набирает прочность и образует монолитные блоки. Возможно, это связано с тем, что в их минералогическом составе практически отсутствуют так называемые «активные» (гидравлически активные) фазы. В некоторых источниках приводится мнение, что кристаллические фазы, взаимодействуют с водой менее интенсивно, чем шлаковые стекла [13]. Их химическая активность зависит от температуры получаемого из печи шлакового расплава, его химического состава, характера и скорости грануляции. Быстрое охлаждение шлаковых расплавов приводит к образованию аморфных структур. Такие структуры характеризуются очень высокой «потенциальной» способностью к взаимодействию. В итоге получается, что шлак становится способен реагировать с портландцементом, или его компонентами при добавлении воды [29].

Известен способ повышения химической активности доменных гранулированных шлаков, а именно их «щелочная» активизация [31, 32]. В этом случае, при введении щелочных (сильноосновных) добавок – сильных оснований, таких как NaOH или Na₂CO₃, вплоть до 7 % от массовой части шлаков, по мнению авторов: «нарушается термодинамически неустойчивое равновесие шлакового стекла» [4]. Это способствует его перестройке и

образованию гидросиликатов, гидроалюмосиликатов, щелочных гидроалюмосиликатов, что и приводит к ускорению твердения и упрочнению искусственного шлакового камня. Однако авторы [4] не раскрывают термин «термодинамически неустойчивое равновесие шлакового стекла» и не дают сколь либо убедительных объяснений этому явлению.

Существует способ повышения активности ДГШ в составе бетона по средствам добавления органоминеральной добавки [33]. Молотый ДГШ и суспензия микрокремнезема смешиваются в водном растворе, а затем затворяются в бетон. Однако, микрокремнезема («жидкое стекло») в таком случае надо добавлять примерно 7% от массы заполнителя. Высокие затраты на модифицирующую добавку, а также трудность в обращении с жидким стеклом не позволяют этой технологии от лабораторных испытаний к промышленному применению.

Химическое модифицирование как подход можно определить более корректно с точки зрения неорганической химии - химическая модификация поверхности. Поскольку логичным условием для его использования в крупнотоннажных процессах является сравнительно небольшой объем используемых химических реагентов, и сумма реакций, затрагивающих только поверхность частиц ДГШ. По данному типу модификации ДГШ число доступных/открытых публикаций довольно незначительно. Этот факт может объясняться малоразвитостью подобных технологий на существующих предприятиях, и мнением о высоких капитальных затратах, при использовании химических технологий.

Однако, можно проследить некоторые основные тренды по химической модификации ДГШ: наиболее часто встречающимся направлением являются обработка поверхности шлака щелочными агентами (сильные основания (NaOH) и сода (Na₂CO₃)) или модификация поверхностно активными веществами (например, - полимеры на основе поликарбоксилатов). Возможный процессы при обработке ДГШ сильноосновными агентами – это взаимодействие гидроксида натрия с дигидратом сульфата кальция с

образованием сульфата натрия и гидроксида кальция и, параллельно – взаимодействие с SiO_2 с образованием растворимых силикатов, образующих прочные связи в цементном клинкере.

ПАВ (суперпластификаторы) непосредственно не вступая в химические процессы позволяют получить более высокую плотность цементного клинкера по сравнению с образцами сравнения, уменьшают общий объем макропор и, в целом, - улучшают качество получаемых изделий. Добавки ПАВ сейчас широко используются в промышленном и гражданском строительстве как для повышения качества, так и для придания морозостойкости изделиям. Отрицательной стороной использования ПАВ (в первую очередь - поликарбоновые кислоты) является необходимость внесения довольно значительных количеств (до 1% от массы бетона) и несопоставимо более высокая цена ПАВ (500-1000 \$USA за тонну) по сравнению с остальными компонентами цементного теста.

Нам не удалось найти в открытом доступе публикации посвященных химической модификации поверхности частиц ДГШ химическими соединениями реагирующими с веществами ДГШ или продуктами их гидролиза по кислотному типу.

Глава 6. Бетоны и процессы их получения

Химия цементов и бетонов

Совокупность серии химических и физических реакций и процессов, приводящих к отверждению цемента (рисунок 6.1) (или портландцемента) при взаимодействии с водой достаточно широко описана как в учебной [34], так и в профессиональной литературе [29, 35]. Для более детального понимания сути процессов отверждения цементов необходимо рассмотреть типовой состав клинкера цемента до его вступления в реакции с участием воды: сольватации, гидролиза и пр. Состав клинкеров цементов и портландцементов, в зависимости от состава исходного сырья и технологии получения,

достаточно сильно разнятся [35], но в целом близки к приведенным в отечественной литературе (Таблица 6.1) [34], [36].

Таблица 6.1 - Основные минеральные компоненты цементного клинкера [34]

Минерал портландцементного клинкера	Соединение, соответствующее минералу	Сокращенное обозначение	Содержание в клинкере, % масс.
Алит	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	37.5-60.0
Белит	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	15.0-37.5
Трехкальциевый алюминат	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	7.0-15.0
Целит, алюмоферритная фаза	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	10.0-18.0

или в таблице 6.2 представлена клинкерная часть обыкновенного портландцемента [37]:

Таблица 6.2 - Основные минеральные компоненты портландцементного клинкера [37]

Минерал портландцементного клинкера	Сокращенное обозначение	Содержание в клинкере, % масс.
Алит, с небольшим содержанием Al_2O_3 , MgO и др.	C_3S	45-60
Белит, с небольшим содержанием Al_2O_3 , Fe_2O_3 и др.	C_2S	10-30
Трехкальциевый алюминат, и отчасти $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	5-12
Целит, алюмоферритная фаза	C_4AF	10-20
Стекловидная фаза		5-15
CaO свободный		До 0,5-1,0
MgO свободный		1,0-5,0
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ в щелочесодержащих фазах		До 0,3-1,0

Возникает необходимость в оценке диапазонов колебаний компонентного состава. Сводные данные химического состава из литературных источников приведены в таблице 6.3.

Таблица 6.3 - Усредненный химический состав цементного клинкера, % масс.

[34, 35]

Соединение	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O+K ₂ O	TiO ₂ +Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅
Содержание в клинкере	63-66	21-24	4-8	2-4	0.3-1.0	0.4-1.0	0.2-0.5	0.1-0.3

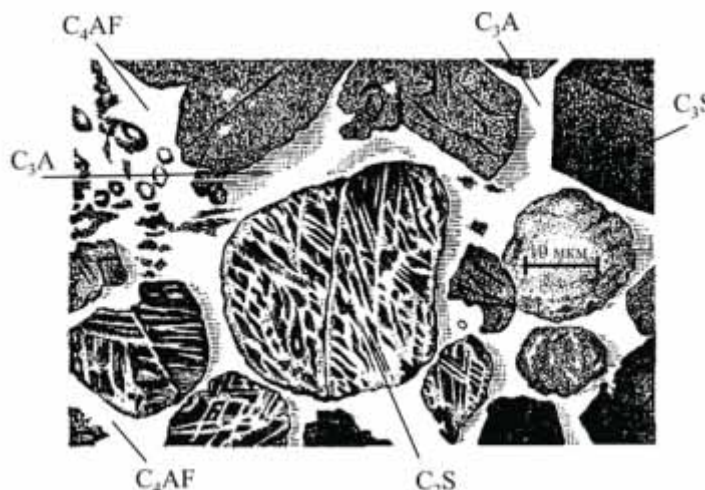
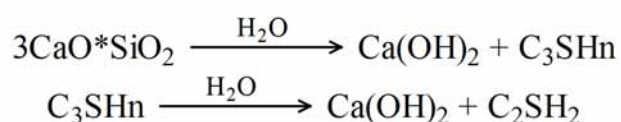


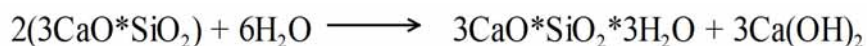
Рисунок 6.1 - Микроструктура цементного клинкера [37]

Авторы [37] для упрощения понимания взаимодействия сложного портландцемента рассматривают процессы гидратации и гидролиза его отдельных компонентов. При взаимодействии с водой трехкальциевого силиката (C₃S, алита), содержащего небольшие количества MgO, Al₂O₃, TiO₂ образуются гидросиликаты кальция различного состава, в зависимости от температуры процесса и концентрации продукта реакции – Ca(OH)₂. На начальных стадиях реакции с водой образуется C₃SH_n – первичный гидросиликат 3CaO*SiO₂*nH₂O (n = 1-2), далее реакция замедляется и приводит к более глубоким процессам гидролиза с образованием вторичных и третичных гидросиликатов с меньшим соотношением (CaSi):



При достижении предельных, при данной температуре, концентраций гидроксида кальция в растворе (локальное насыщение раствора) C₃S гидратируется до метастабильного (1,5-2)CaO*SiO₂*nH₂O. Авторы [37],

предполагая, что как финальное соединение в твердеющем цементе образуется $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, предлагают описывать ход процесса (реакции) общей схемой:



Процесс сопровождается выделением значительного количества гидроксида кальция. При этом, стоит отметить тот нюанс, что продукты гидролизных процессов с участием как C_3S , так и C_2S – гидроксисиликаты ортокремневой кислоты весьма склонны к процессам ди-, а в дальнейшем и олигомеризации с образованием полимерных структур: ди-, три-, олигосиликатных, а затем и пространственных полимерных конструкций. Процесс, в самом упрощенном варианте можно представить схемой, изображенной на рисунке 6.2:

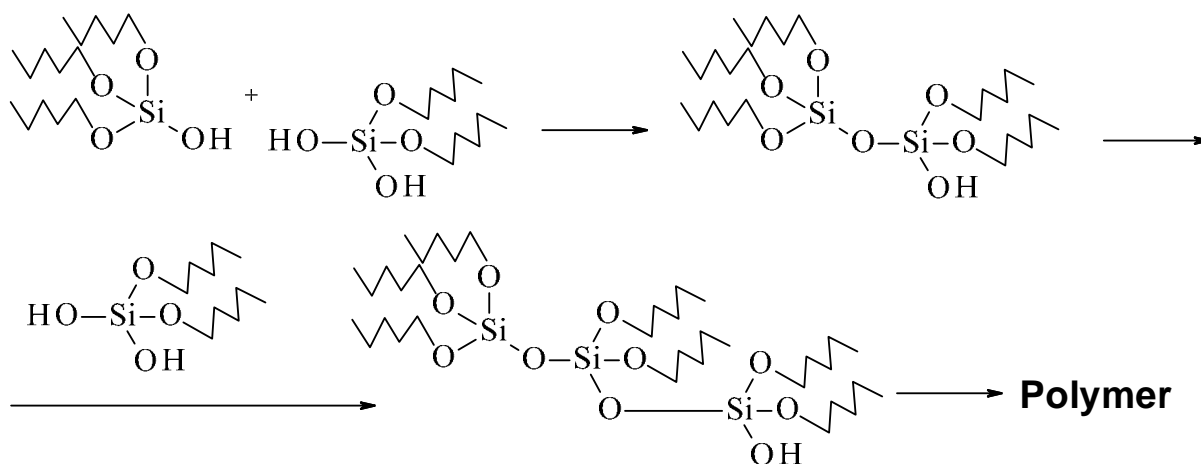
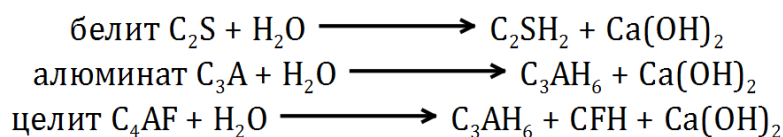


Рисунок 6.2 - Процесс образования полимерных структур

При этом атомы алюминия (точнее необходимо говорить о полиэдрах ортоалюминат-ионов AlO_4^{5-}), из-за близости своих структурных параметров, способны замещать атомы кремния (ортосиликат-ионы SiO_4^{4-}) в образующихся полиструктурах с образованием смешанных анионов [37]. В то время, как соединения железа в подобные реакции не вступают и выделяются в отдельные фазы, например в гидролизные формы – например, моноферрит кальция CFH . Реакции гидролиза, совмещенные с процессами олигомеризации остальных компонентов клинкера - дикальций силиката, белита C_2S , алюмината C_3A и целита C_4AF вероятно протекают по аналогичным

механизмам, и, также сопровождающимися выделением продукта гидролиза – гидроксида кальция, обуславливающего сильнощелочную реакцию цементного теста в процессе замешивания бетонов:

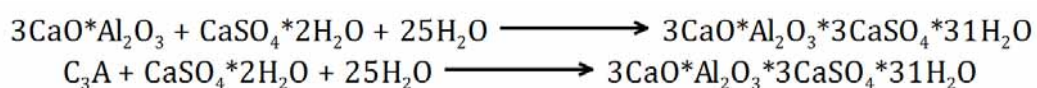


Косвенно, доказательством данного факта является степень кислотности свежезатворенного цементного теста, в нашем случае М400Д20 и М500Д0. При соотношении (массовом) клинкер-вода 1:4 рН водной вытяжки оказалось равной 12,0 и 12,2 соответственно, что очень близко для значения насыщенного раствора для гидроксида кальция при 25 °С (рН 12,454), используемого в качестве вторичного стандарта при ионометрии [38]. Гидроксид кальция, выделяющийся в вышеприведенных процессах смещает равновесие (согласно принципу Ле-Шателье) в сторону исходных соединений, а при его систематическом удалении из реакционной системы – промывки гидролизных форм C_3S : гидроксисиликатов CSH , C_2SH_2 реакция становится необратимой и приводит к полному разложению реакционноспособных компонентов клинкера до рыхлого водного кремнезема $SiO_2 \cdot nH_2O$ [37]. Хотя, в общем виде, принято записывать процессы гидролиза как системы обратимых реакций, в данном случае наблюдаемые процессы находятся ближе к реакциям взаимного усиления гидролиза [39] и практически необратимы.

В затворенном клинкере, при невозможности покинуть реакционную систему гидроксид кальция вступает во вторичные реакции с образовавшимися продуктами процессов гидролиза и/или кристаллизуется в качестве самостоятельной фазы и/или реагирует с введенным в состав клинкера кремнеземом. При повышении общей температуры реакционной системы весь каскад описанных выше процессов протекает за значительно меньшее время, по сравнению со стандартными, принятыми при строительстве сроками набора прочности конструкций из бетона [35]. По данным [37] гидратационные процессы с чистым C_3S при 175-200 °С приводят

к образованию смеси гидратных форм $\text{Ca}(\text{OH})_2$, C_2SH_2 , C_2SH , $[(1.8-2.4)\text{CaO}*\text{SiO}_2*(1.00-1.25)\text{H}_2\text{O}]$ и трехкальцевого гидросиликата $\text{C}_3\text{SH}_{1.5}$ с небольшими вариациями состава в зависимости от температуры процесса и времени выдержки реакционной системы. В реакционной системе C_3S , C_2S и SiO_2 за 8-10 часов при 175-200 °С образуется CSH – гидросиликат кальция $3\text{CaO}*2\text{SiO}_2*3\text{H}_2\text{O}$, а при недостатке SiO_2 – C_2SH - дисиликаты кальция. Отмечается, что наибольшей активностью в данных реакциях обладает аллит C_3S , целит, аллюмоферритная фаза C_4AF обладает близкой активностью, остальные составляющие цементного теста проявляют существенно меньшую активность [37].

В портланд-цементях, помимо описанных выше процессов, входящий в его состав гипсовый камень $\text{CaSO}_4*2\text{H}_2\text{O}$, или другие гидратные формы сульфата кальция также вступают в реакции с компонентами клинкера и продуктами его гидролиза. Так, при комнатной температуре трехкальцевый алюминат C_3A достаточно легко вступает во взаимодействие со всеми формами гипса образуя гидросульфатоалюминаты кальция. Например в насыщенном растворе гидроксида кальция и гипса образуется соединение со стехиометрией $13\text{CaO}*\text{Al}_2\text{O}_3*3\text{CaSO}_4*(30-32)*\text{H}_2\text{O}$ (минерал этtringит):



При более низких концентрациях гидроксида и сульфата кальция в системе преимущественно образуется «односulfатная» форма этtringита $3\text{CaO}*\text{Al}_2\text{O}_3*\text{CaSO}_4*31\text{H}_2\text{O}$, легко образующая твердые растворы алюминатами кальция и их гидролизными формами, например [37] с $3\text{CaO}*\text{Al}_2\text{O}_3*\text{Ca}(\text{OH})_2*12\text{H}_2\text{O}$ (иногда представляемого, как $4\text{CaO}*\text{Al}_2\text{O}_3*13\text{H}_2\text{O}$). И трех- и односульфатная форма гидросульфатоалюмината кальция термически неустойчивы и при температурах выше 175 °С разлагаются с образованием гидролизных форм трехкальцевого алюмината C_3AH_6 , $\text{CaSO}_4*0.5\text{H}_2\text{O}$ и безводного сульфата кальция (ангидрита).

Образование трехсульфатной формы гидросульфоалюмината кальция в затвердевших растворах портланд-цементов приводит к появлению сильных внутренних напряжений в конструкциях на его основе, и, в конечном итоге – к их разрушению. Причиной наблюдаемого является резкое увеличение объема реакционной системы: объем образующихся этtringита, или его односульфатной формы более чем в 7.5 раз больше объема трехкальцевого алюмината С3А. Трехкальцевый алюминат С3А медленно взаимодействует, в водной среде, с силикатами кальция или активными формами кремнезема с образованием гидроалюмосиликатов кальция, примерно, соответствующих составам $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSiO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSiO}_3\cdot 31\text{H}_2\text{O}$.

При присутствии в клинкере, неразложившегося при обжиге цемента, карбоната кальция, или при взаимодействии клинкера с CO_2 воздуха в присутствии воды происходит образование гидрокарбоалюминатов кальция. Авторы [37] приписывают им формальную стехиометрию $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaCO}_3\cdot 31\text{H}_2\text{O}$, вероятно по аналогии с описанными выше аддуктами с метасиликатом кальция.

В присутствии в составе цементного теста хлорида кальция (антизамерзающий агент, применяемый в настоящее время) возможно его взаимодействие с алюминатом кальция С3А образованием гидрохлоралюмината кальция состава $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [37].

Все перечисленные гидроалюмосиликаты, гидрокарбоалюминаты и гидрохлоралюминаты кальция по своему составу и структурному мотиву подобны одно- и трехсульфатным формам гидросульфоалюмината кальция, они кристаллизуются в сходных формах и при образовании и кристаллизации в массе бетона способны создавать сильные внутренние напряжения в конструкции, тем самым способствуя ее разрушению.

Т.е. можно говорить о положительной стороне введения гидратных форм сульфата кальция (гипса), хлорида кальция и/или мела в состав цементов при рассмотрении фактора скорости отверждения, и о отрицательной стороне - при рассмотрении прочностных характеристик получаемых бетонов.

Глава 7. Гипотеза для бетонов

В основе общей идеи использования минеральных добавок для повышения прочности бетонов на основе ДГШ лежит предположение, что его составляющие - окерманит $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, бредигит $\alpha'\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, ларнит $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, псевдоволластонит $\alpha\text{-CaSiO}_3$ в присутствии воды ведут себя подобно компонентам цементного клинкера – алиту C_3S , белиту C_2S , трехкальциевому алюминату C_3A и целиту C_4AF , т.е. вступают в реакции необратимого гидролиза с образованием значительных количеств гидроксида кальция.

С точки зрения структурной неорганической химии основной компонент цементного клинкера - C_3S является ортосиликатом, при этом содержание кальция в составе заметно больше, чем соответствует формальной формуле ортосиликата кальция Ca_2SiO_4 . Структура C_3S включает два самостоятельных структурных мотива, один из которых представляет собой слой SiO_4 -тетраэдров, связанных ионами кальция, другой является как бы прослойкой из оксида кальция. Таким образом, структура C_3S более полно отражается минералогической формулой $\text{CaO} \cdot \text{Ca}_2\text{SiO}_4$. При взаимодействии с водой такая структура гидратируется (рисунок 7.1) и гидролизуется с образованием большого количества свободных гидроксо-групп, переходящих в фазу раствора, и образованием гетерогенных частиц, с поверхностью, обогащенной ионами кальция:

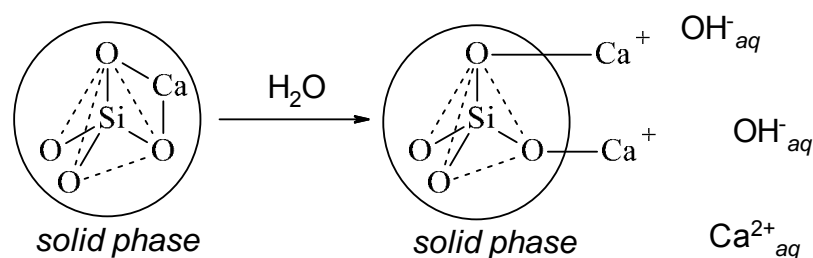


Рисунок 7.1 - процесс гидратации поверхности ортосиликата

Косвенно подобное предположение подтверждается данными ионометрии свежеприготовленных дисперсий и качественным элементарным анализом водных вытяжек ДГШ. Измерения для дисперсий ДГШ от 25 до 150 г. сухого шлага на 100 мл. дистиллированной воды дают значения pH от 10,97

до 11,44, что соответствует концентрациям OH^- - ионов от 0,001 до 0,003М. Качественный анализ водной вытяжки ДГШ на ионы кальция микрокристаллографической реакцией образования кристаллов дигидрата гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с 1М H_2SO_4 показал положительную результат, что характерно только для достаточно «богатых» по иону Ca^{2+} растворов [37].

В решетке аллита C_3S ионы кальция связывают тетраэдры $[\text{SiO}_4]$, и находятся в октаэдрической координации CaO_6 с атомами кислорода, как мостиковыми, так и входящими в субъединицы $[\text{SiO}_4]$. При этом вокруг ионов кальция образуются искаженные кислородные октаэдры и создаются пространственные вакансии в структуре, способные вмещать другие атомы. Это предопределяет легкость образования твердых растворов на основе C_3S [34].

Основной идеей для увеличения прочности бетонов на основе шлаков является введение в гетерогенную систему (дисперсию) вода-ДГШ (т.е. окерманит, бредигит, ларнит, псевдоволластонит), содержащую частицы как самих минералов так и их гидролизных форм в твердой фазе, и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в фазе раствора, соединений способных реагировать с поверхностью твердой фазы и образовывать ковалентные связи между частицами ДГШ и частицами клинкера цемента. Образование прочных, ковалентных сшивок между гетерогенными частицами ДГШ и цементного клинкера (рисунок 7.2) должно увеличивать общую прочность образующейся полиморфной твердой фазы:

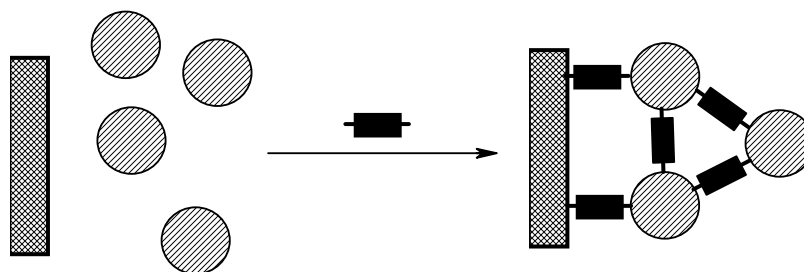

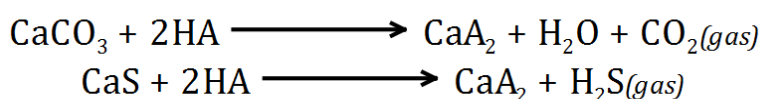


Рисунок 7.2 - Предполагаемый путь сшивки частиц ДГШ при реакции с полидентатными мостиковыми анионами ()

Требования, предъявляемые для промышленного использования таких соединений достаточно логичны:

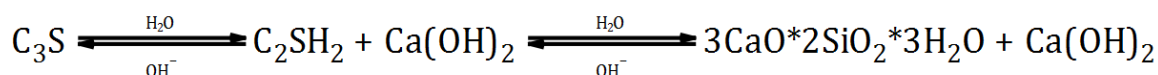
1. доступность;
2. низкая себестоимость;
3. экологичность.

Третий фактор в первую очередь проявляется в выбросах H_2S (ПДК в воздухе рабочей зоны - 10 мг/м^3 (ГН 2.2.5.1313-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны) при действии на ДГШ или его смеси активных минеральных кислот (НА) или кислых солей, т.к. в составе ДГШ в заметных количествах присутствуют карбонат и сульфид кальция:

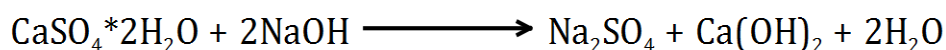


Сильные основания, как модифицирующие добавки.

Используемые в настоящее время, как модификаторы ДГШ, сильные основания – гидроксиды натрия или калия (вводимые в довольно значительных количествах, до 7% масс.) не взаимодействуют с минеральными составляющими ни граншлаков, ни цементного теста. Возможно некоторое смещение равновесий в реакциях C_3S , C_4AF с водой за счет избытка гидроксидных ионов в реакционной системе [37] [34]:



но как было отнесено ранее реакции гидролиза C_3S остальных компонентов цементного клинкера практически необратимы. Однако в дальнейшем, при созревании систем на основе ДГШ-портландцемент, сильные основания способны вступать в реакцию с $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, с образованием извести и сульфата натрия [37]:



тем самым уменьшая вероятность образования трехсульфатной формы гидросульфалюмината кальция этtringита - $13\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot (30-$

32)*H₂O. Что, в дальнейшем приводит к снижению уровня внутренних напряжений в образующихся бетонах на основе портландцементов.

Соединения, обладающие кислотной функцией, как модифицирующие добавки

Формально, с точки зрения кислота-основания соединения, обладающие кислотной функцией как добавки в цементное тесто используются довольно давно, с начала 80 годов (Япония) [40], правда, как пластифицирующие добавки – поликарбоксилатные полимеры (polycarboxylate polymers, PCE) – например, сополимеры акриловой и малеиновой кислоты и многие другие. Они используются в качестве пластифицирующих добавок, как в виде натриевых солей, так и в виде растворов поликислоты (раствор, содержащий ~50% масс. сухого в-ва). Реагируя с сильноосновной поверхностью поликислоты достаточно прочно связываются с ней (вероятно, механизм является суперпозицией как адсорбции, так и абсорбции) с образованием двойного электрического слоя и заставляя отталкиваться зерна твердой фазы друг от друга. В «строительной» химии это эффект получил название «пространственного диспергирования». В [40] отмечается, что за счет высокой плотности заряда на полимерной частице она быстро и полностью адсорбируется на зернах цемента, и при этом доминирующую роль играют наиболее активные, в реакциях гидролиза фазы - C₃A, C₄AF и C₃S [37].

При использовании, как соединения-модификаторы, реагентов с кислотной функцией стоит рассмотреть их с точки зрения возможности встраивания в структуры фаз, образующих цементное тесто, как это было рассмотрено в [34] на примере решетки аллита C₃S (см. главу «Гипотеза для бетонов»). Ниже приведены основные геометрические параметры для структурно-родственных полиэдров (тетраэдров): SiO₄ (Рисунок 7.3), SO₄ (Рисунок 7.4), PO₄ (Рисунок 7.5). Файлы структурных данных (CIF-файлы ADOKOT, GIXDUN и DIXTIN) и структурные параметры были взяты из

Кембридской база структурных данных (CDS) и обработаны в программном комплексе Mercury 4.1.0 (Build 235316).

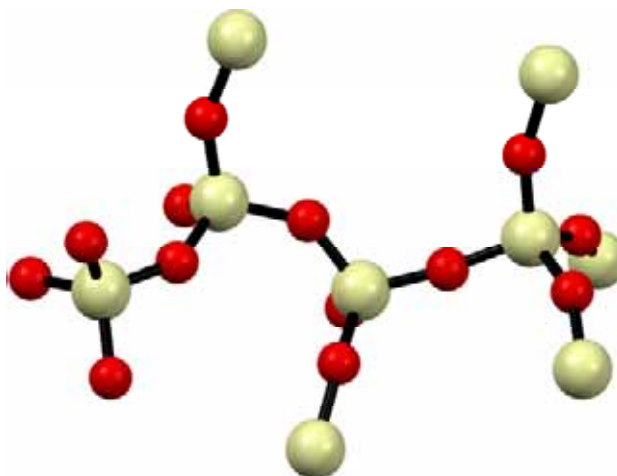


Рисунок 7.3 - Структура фрагмента полиортосиликат-аниона содержащего тетраэдры SiO_4 из работы [41]. Органические фрагменты супер молекулярной системы – *катено* (3-азобицикло(3.2.2)нонан) не показаны для упрощения восприятия.

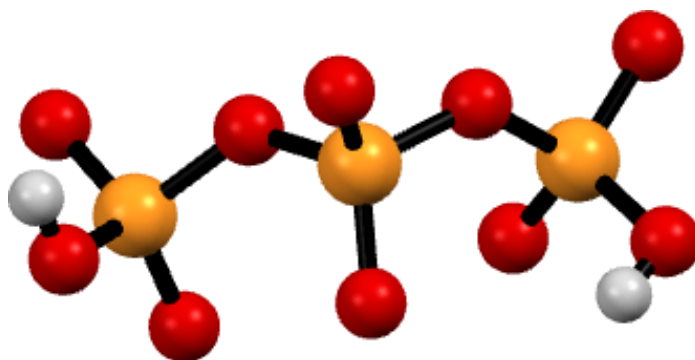


Рисунок 7.4 - Структура трифосфат аниона $\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{2-}$ из [42]. Катионные фрагменты - три(1-(2,3-диметилфенил)пиперазиния) не показаны для упрощения восприятия.

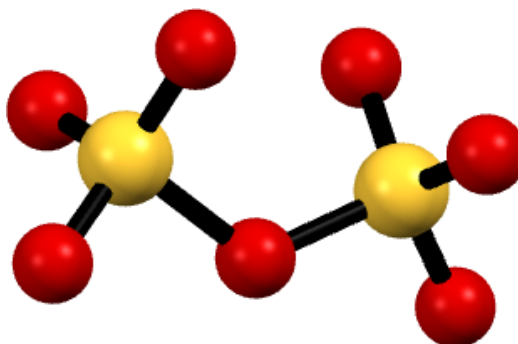


Рисунок 7.5 - Структура дисульфат аниона $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ из [43]. Катионные фрагменты – протонированный ди(N^1 -(2,2-диметилпропионил)-2,2-диметилпропиоамид) не показаны для упрощения восприятия.

Таблица 7.1 - Структурные параметры для некоторых соединений, содержащих фрагменты полиэдры SiO₄[41], SO₄ [42] и PO₄ [43]

Анион	Длины связей, А	Длина грани полиэдра (тетраэдра)
H ₂ P ₃ O ₁₀ ²⁻	P-O 1.475-1.497 P-O _{ОН} 1.586	2.546
S ₂ O ₇ ²⁻	S-O _{периферийн} 1,435-1,437 S-O _{мостиков} 1.678	2.422
поли-SiO ₄	Si-O 1.593-1.603	2.597

Как видно из сравнения длин граней полиэдров (таблица 7.1) они практически совпадают, сульфат-ион несколько меньше. Поэтому стоит ожидать вхождения перечисленных гетеро-ионов в поверхностную структуру гидролизных форм C₃A, C₄AF и C₃S.

Соединения, содержащие сульфат-анион менее привлекательны для данной цели, поскольку со временем они способны образовывать фазы на основе гидросульфатоалюминатов (типовой состав C₃(A,F)*3CaSO₄*(30-32)*H₂O) и быть причиной возникновения сильных внутренних напряжений в бетонах.

Удобной реакцией для введения фосфатных групп в гидролизные формы алита, белита, трехкальциевого алюмината и целита (или «родственных», «гидролитически активных» соединений, входящих в состав ДГШ: окерманита, бредигита, ларнита, псевдоволластонита) является реакция нейтрализации:



где роль основания играют гидроксогруппы поверхности гидролизированных фрагментов минеральных фаз, а роль кислот – кислые соли фосфатов кальция, или свободная ортофосфорная кислота. К сказанному стоит добавить, что все предлагаемые соединения удовлетворяют условиям, озвученным выше: доступность - низкая себестоимость - экологичность. Кислый ортофосфат кальция (гидроортофосфат кальция), торговое название суперфосфат производится промышленностью в больших масштабах, как и «двойной» суперфосфат – дигидроортофосфат кальция (коммерчески доступен в смеси с небольшим количеством сульфата кальция) как фосфорсодержащие удобрения для сельского хозяйства.

Глава 8. Эксперимент

8.1. Цель исследования:

Изучение влияния модификаторов на основе фосфатных соединений на активность ДГШ (вяжущих свойств).

Для достижения поставленной цели необходимо:

- 1) Исследование влияния различных добавок(модификаторов) в качестве заменителей цемента и АКД
- 2) Изучение влияния добавок (модификаторов) на набор прочности растворной(строительной) смеси.

8.2. Материалы

Для исследования применялись следующие исходные материалы:

Портландцемент М400 Д20 (ГОСТ 31108-2003, ГОСТ 30515-97);

Портландцемент М500 Д0 (ГОСТ 10178-85, ГОСТ 31108-2003);

Песок монофракционный (ГОСТ 6139-2003, гранулометрический размер 0.5-0.9 мм);

ДГШ (предоставлен ПАО «Северсталь», ГОСТ 3476-74), химический состав ДГШ представлен в таблице 8.1

Таблица 8.1 - Химический состав ДГШ, ПАО «Северсталь» 2019 г., в % масс

SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	Влажность	К. кач	Сорт
37.73	36.66	11.54	10.9	0.53	1.48	15.1	1.41	2

H₃PO₄ (ГОСТ 6552-80, 80% масс., плотность 1,630-1,625, С 13,36М);

CaH₂PO₄ (ГОСТ 10091-75, Ca(H₂PO₄)₂ • H₂O);

CaHPO₄ (ГОСТ 3204-76, CaHPO₄ • 2H₂O);

Ca₃PO₄(ГОСТ 10091-75, Ca₃(PO₄)₂);

Вода.

8.3. Методы и результаты

Испытания проводились методами, предусмотренными ГОСТ 30744-2001 и ГОСТ 25094-2015.

1. Определение относительной влажности образцов ДГШ [44].
Просушка образцов (навески по 100 г. при 110°С) проводилась в сушильном шкафу до прекращения потери массы. Следом, вычислялась разница между сухой и влажной навеской. Данные с 4-х навесок говорят о влажности образцов ДГШ в диапазоне от 12 до 15%
2. Качество портландцемента М400 Д20, М500 Д0 [45] и влияние модифицирующих добавок для ДГШ проверялось испытаниями по ГОСТ 30744-2001 и ГОСТ 310.4. Портландцемент смешивался с монофракционным песком в отношении 1/3 в течении 1 минуты в сферической чаше. Затем происходил подбор количества воды затворения. Водоцементное соотношение равно 0,5. Затем добавлялась смесь ДГШ и модификатора, которая предварительно готовилась и отстаивался в течение минуты до добавления в раствор. Раствор цемента и песка перемешивался на бегунковой мешалке, а затем укладывался в подготовленную форму для создания бетонных балочек размером 40×40×160 мм на вибростоле. После заполнения формы, раствор уплотнялся еще в течение двух минут. Заполненная форма помещалась в специальную камеру, где обеспечивалась

высокая влажность. Спустя сутки балочки извлекались из формы и помещались в воду до наступления времени испытаний.

По наступлению нужного времени, балочки извлекались из воды и помещались в специальный пресс для испытаний прочности на изгиб. Прибор со скоростью 50 Н/с нагружал образец до его разрушения. Оставшиеся после испытания половинки испытывались на сжатие. Контрольные образцы успешно прошли испытания, что говорит о приемлемом для испытаний качестве цемента и песка.

3. Активные минеральные добавки [46] на основе ДГШ испытывались в соответствии с ГОСТ 25094-2015. Приготовление шлакоцементных смесей и распределение их по специальным формам проводилась идентично предыдущему пункту, с той лишь разницей, что монофракционный песок был заменен на ДГШ соответствующей мелкой фракции 0,5-0,9 мм. Формы с образцами-балочками герметично закрываются и выдерживаются в пропарочной камере в течение 120 минут при температуре 20 °С. Далее применяется следующие режимы нагрева: 1. Равномерный подъем температуры до 85 °С (180 мин.); 2. Изотермический прогрев при температуре 85 °С (360 мин.); 3. Отстаивание образцов-балочек при отключенном подогреве (120 мин.).

Определение основности и буферной емкости ДГШ

Для определения удельной основности и буферной емкости образцов ДГШ предварительно было проведено кислотно-основное титрование серии навесок шлаков в «условно равных» условиях концентрированной ортофосфорной кислотой. Различные массы ДГШ (относительная влажность 15%) диспергировались в 200 мл дистиллированной воды. выдерживались в течение 30 минут для установления гетерогенного равновесия и оттитровывались аликвотами 80% (масс.) ортофосфорной кислоты. После внесения аликвоты смесь перемешивалась до постоянства рН водной фазы.

Титрование ДГШ раствором H_3PO_4

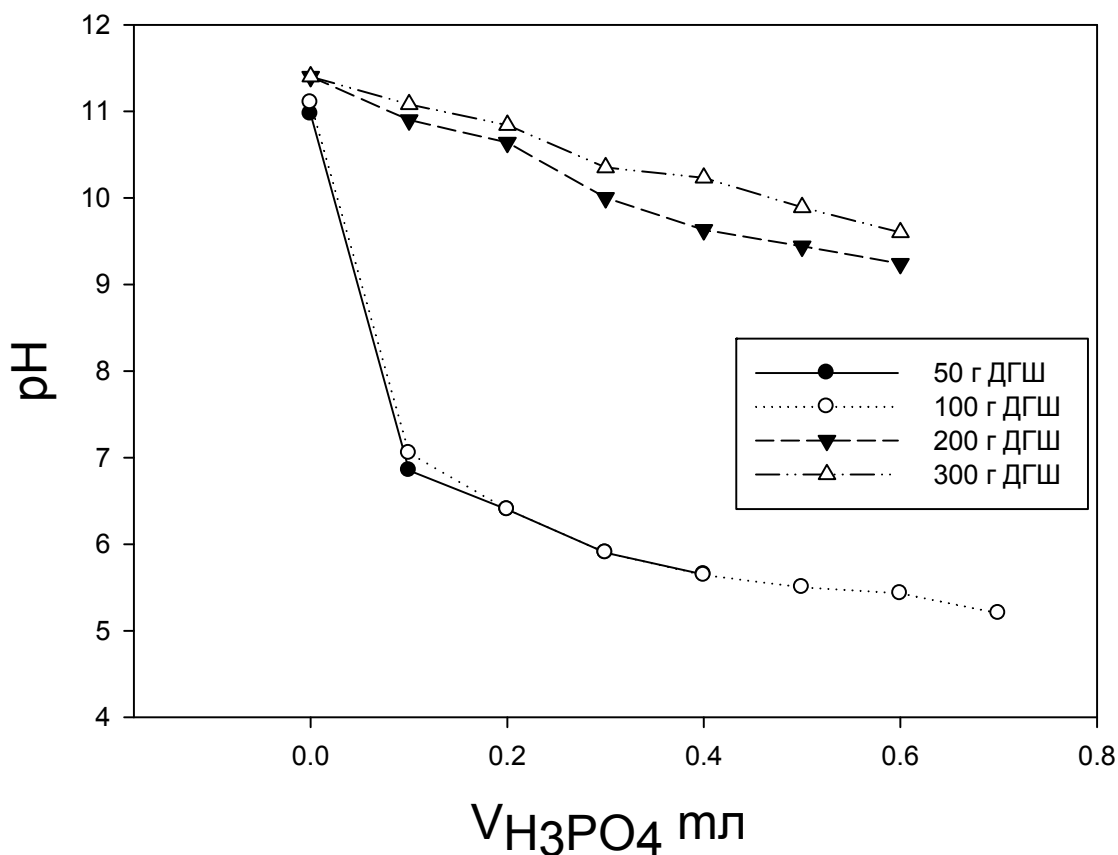


Рисунок 8.1 - Кривые титрования дисперсий ДГШ раствором H_3PO_4

Как видно из рисунка 8.1 перегиб на кривых титрования присутствует только для небольших навесок шлака, и может быть объяснен полной нейтрализацией всех поверхностных гидроксо-групп. В случае больших навесок – 200 и 300 г на 200 мл воды перегиб кривой титрования отсутствует, вероятно из-за большей буферной емкости системы, когда вся внесенная H_3PO_4 быстро реагирует с поверхностными гидроксо-группами, а, параллельно, общая кислотность дисперсии корректируется протекающими процессами гидролиза фаз, входящих в состав ДГШ.

Титрование ДГШ раствором H_3PO_4

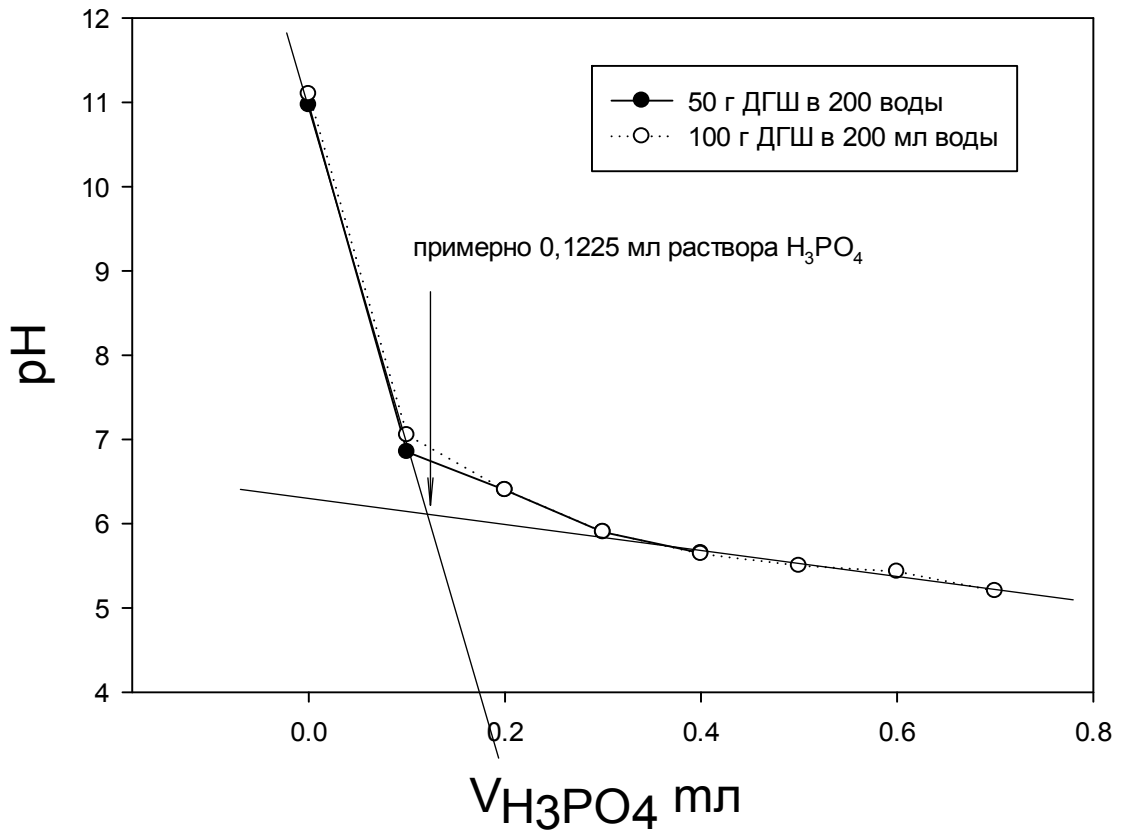


Рисунок 8.2 - Кривые титрования небольших навесок ДГШ в водной дисперсии 13,36М H_3PO_4

Для дальнейших экспериментов исходя из небольших навесок ДГШ была определена относительная (моль/кг) основность образцов. Она составила $1.5E-3$ моль/кг (рисунок 8.2) для образцов с 15% относительной влажностью. Все дальнейшие эксперименты с модификацией проб бетонов с пробами ДГШ проводили исходя именно из данной удельной величины.

Для обеспечения единообразия эксперимента, шлак был просеян через сита, и дальнейшая работа проводилась только с фракцией 0,5-0,9 мм.

Результаты представлены в таблице 8.2 и рисунках 8.3, 8.4.

Таблица 8.2 - Результаты испытаний замены 30% цемента ДГШ

№	Цемент М400 Д20, г	ДГШ, г	Песок, г	Вода , г	Добавка	Результаты испытаний, МПа			
						7 дней		28 дней	
						Изгиб	Сжатие	Изгиб	Сжатие
1	500	-	1500	150	-	3.94	28.4	5.3	32.5
2	350	150	1500	135	-	1.5	3.45	2	6.1
3	350	150	1500	135	H ₃ PO ₄ 0.5 мл	1.47	3	1.64	4.5
4	350	150	1500	135	CaH ₂ PO ₄ 0.3 г.	1.64	6.5	2.09	8.6
5	350	150	1500	135	CaH ₂ PO ₄ 0.3 г.	1.61	4.88	2.04	8.6
6	350	150	1500	135	CaHPO ₄ 0.33 г.	1.78	5.11	2.2	9.3
7	350	150	1500	135	CaH ₂ PO ₄ * 0.6 г.	1.82	5.56	2.24	8.9

*двойная концентрация модификатора

Результаты испытания на изгиб и сжатие образцов с разными модификаторами после 7 дней относительно образца с немодифицированным ДГШ(2)

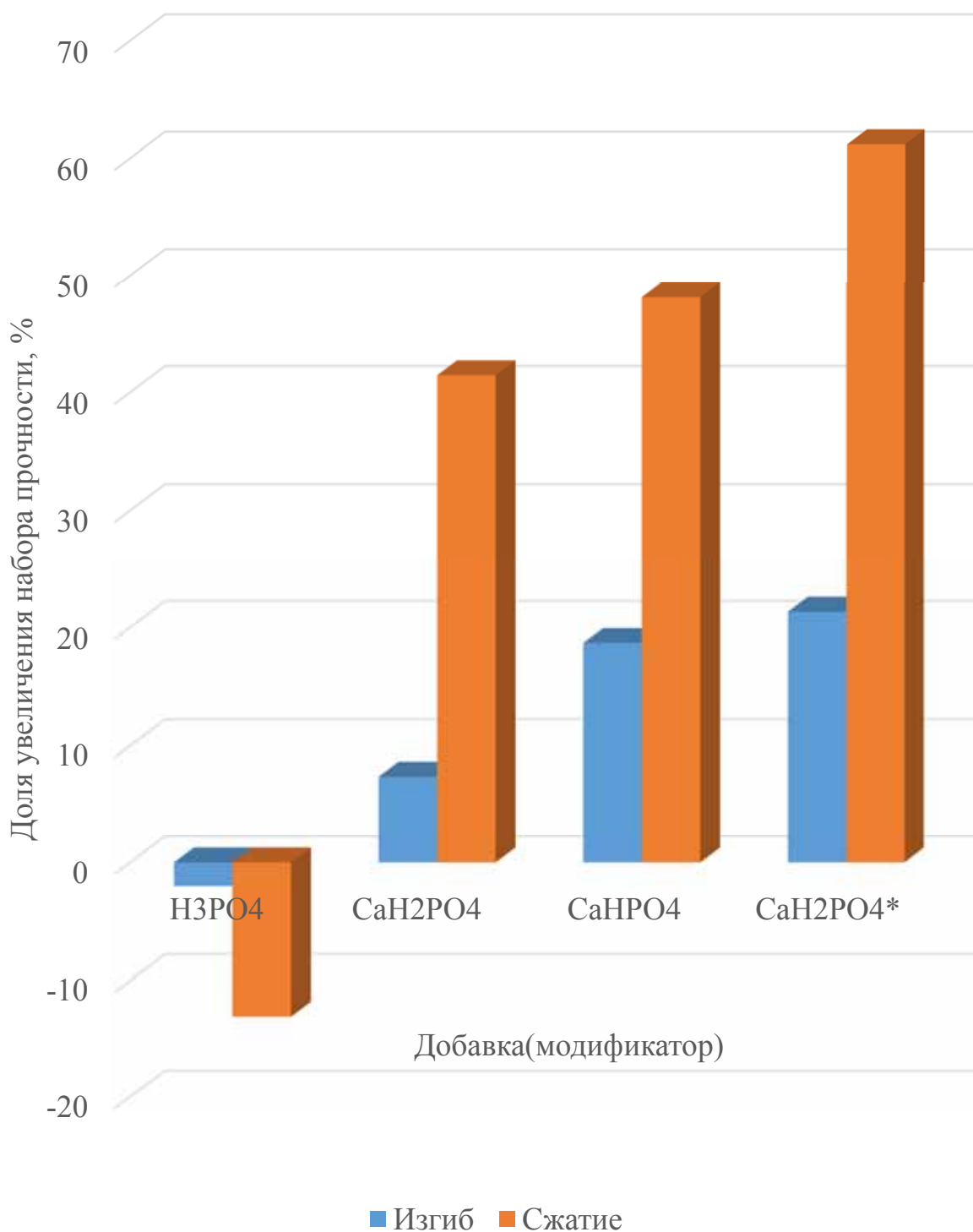


Рисунок 8.3 - Диаграмма результатов испытаний модифицирующих добавок для ДГШ в качестве заменителя цемента 7 дней спустя.

Результаты испытания на изгиб и сжатие образцов с разными модификаторами после 28 дней относительно образца с немодифицированным ДГШ (2)

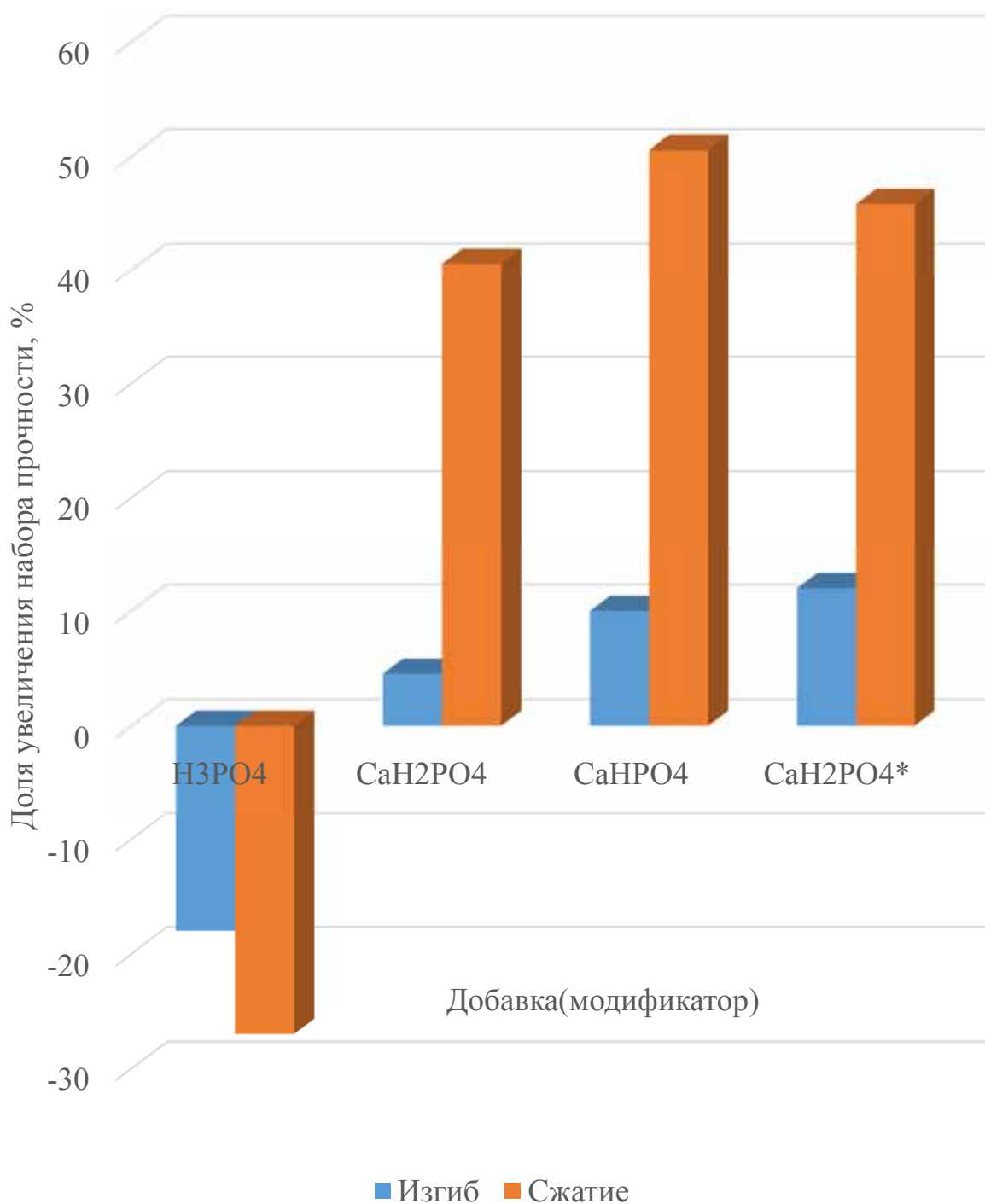


Рисунок 8.4 - Диаграмма результатов испытаний модифицирующих добавок для ДГШ в качестве заменителя цемента 28 дней спустя.

Испытания ДГШ в качестве АКД, ГОСТ 25094-2015 [46]

Активные минеральные добавки (АМД) – природные и искусственные материалы, которые при смешивании с известью придают ей свойства гидравлического вяжущего вещества. В данном случае в соответствии с ГОСТ проверялась возможность замены песка на ДГШ.

Модификация поверхности ДГШ фосфористыми добавками проводилась перед началом процесса получения цементного раствора.

Результаты испытаний использования ДГШ в качестве АМД в таблице 8.3 и рисунках 8.5, 8.6.

Таблица 8.3 - Результаты испытаний замены песка на ДГШ

	Цемент М500 ДО, г	ДГШ, г	Песок, г	Вода, г	Добавка	Изгиб, МПа	Сжатие , МПа
1	500	-	1500	150	-	4.24 4.31 3.82	19.76 25.7 9.23 17.15 10.5 16.49
2	500	1500	-	175	-	1.0 1.1 1.3	2.61 2.77 3.35 3.01 3.5 2.45
3	500	1500	-	175	CaHPO ₄ , 2 г.	1.48 1.52 1.45	3.99 4.24 3.6 3.84 4.24 4.33
4	500	1500	-	175	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ , 2 г.	1.84 2.08 1.83	5.8 4.98 5.3 5.6 4.24 5.24
5	500	1500	-	175	Ca ₃ (PO ₄) ₂ , 2 г.	1.62 1.86 1.81	5.71 4.2 5.0 4.9 4.57 5.5

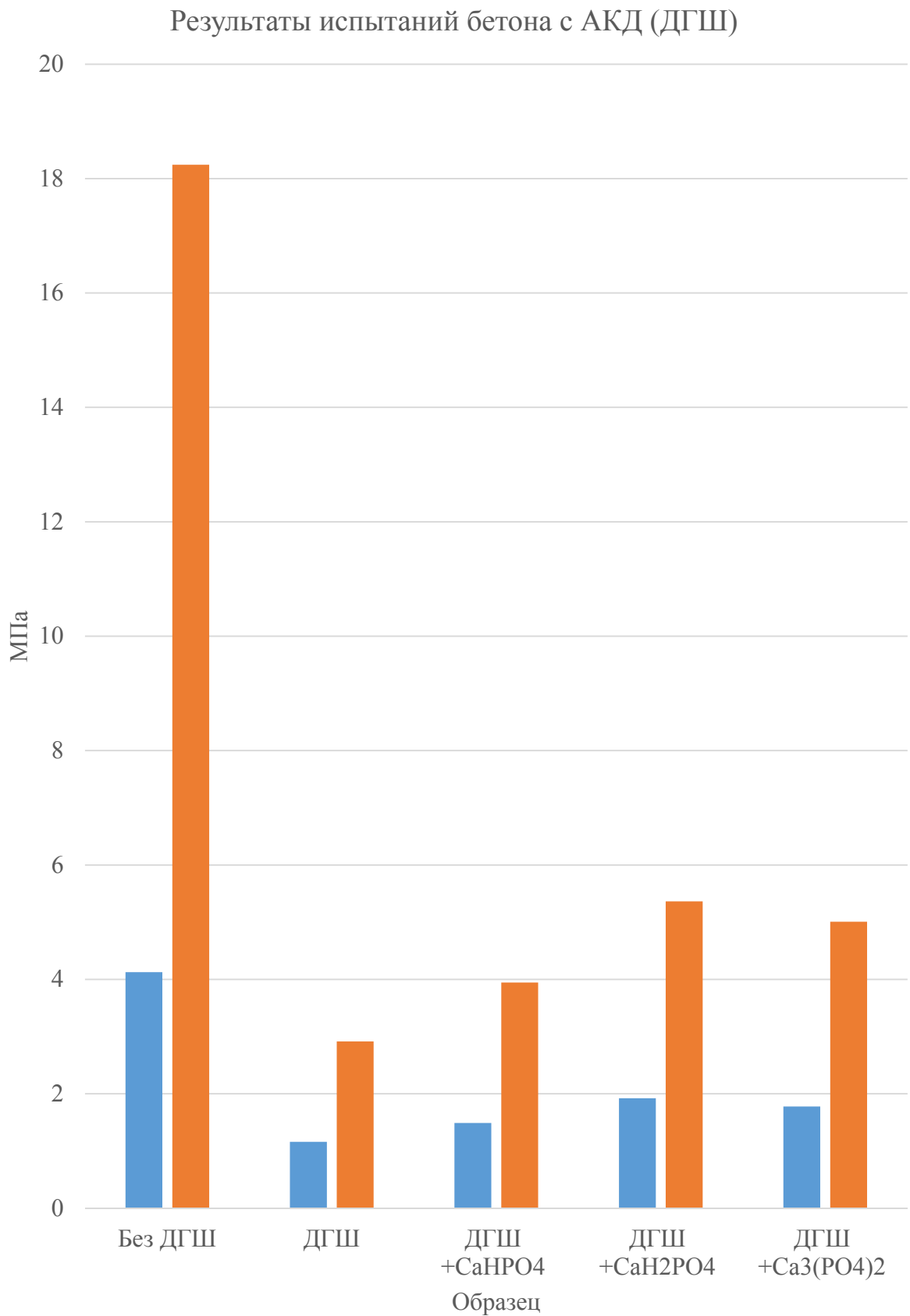


Рисунок 8.5 - Результаты испытаний АКД на основе ДГШ

Ускорение набора прочности относительно образца с не модифицированным ДГШ

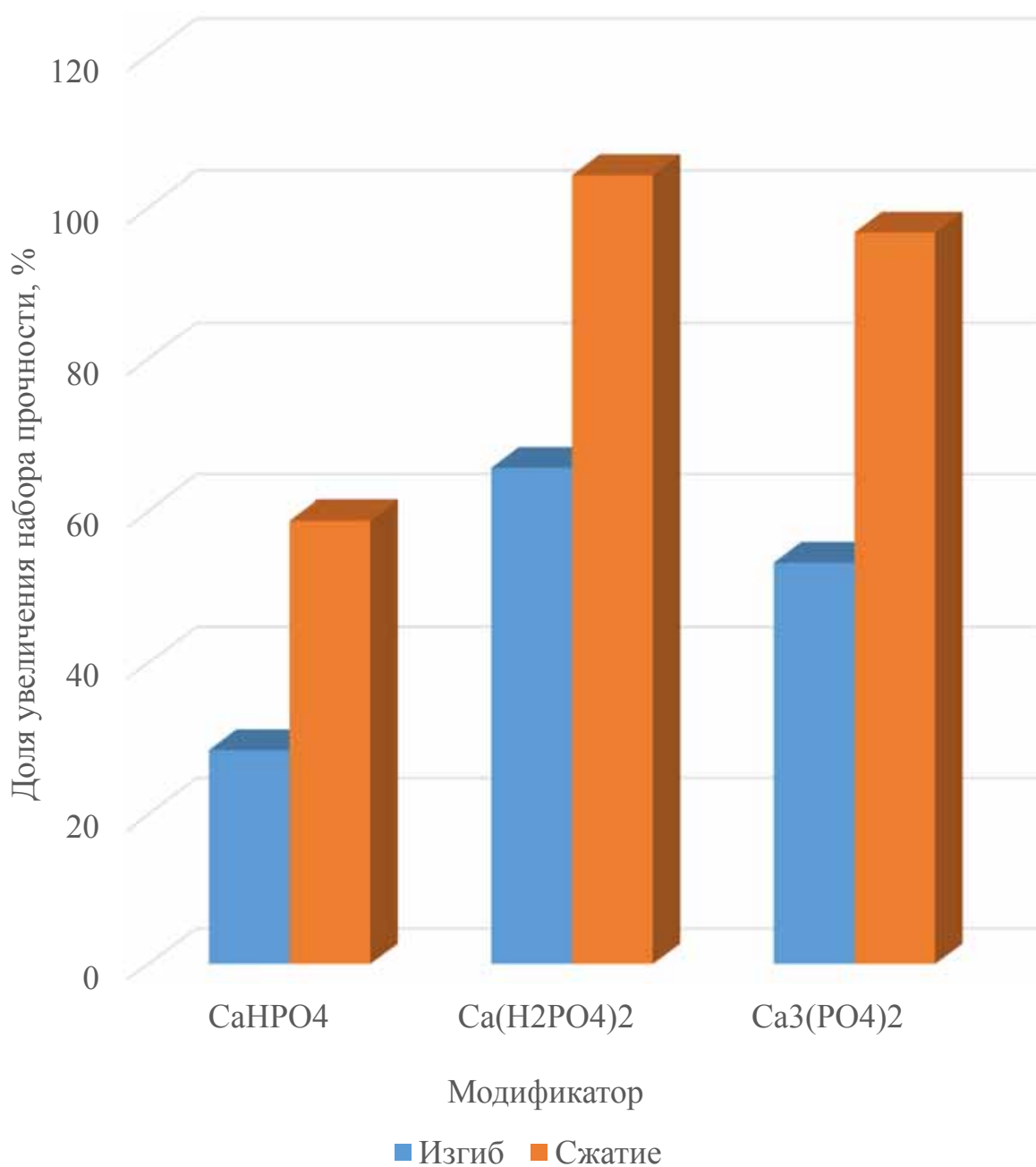


Рисунок 8.6 Диаграмма показывающая относительное увеличение прочности бетонной смеси при использовании АКД на основе модифицированного ДГШ.

8.4. Обсуждения

Механизм повышения прочности бетонной смеси, можно объяснить протеканием экзотермических реакций и образованием дополнительных химических соединений на границе цементного теста и поверхности твердого

наполнителя. Тем самым решается основная проблема использования ДГШ в бетоне- замедленный набор прочности.

В ходе исследований по выявлению оптимальной добавки для ДГШ, как заменителя цемента (30%), было замечено:

Что фосфористые добавки, даже добавляемые в количестве 0,2% от массы ДГШ способны не только ускорять процесс набора прочности в 2 раза, но и увеличивать конечную прочность бетонной смеси. Добавление модификатора в двойном количестве (0,4% от массы ДГШ) позволяет ускорить набор прочности на 10-20%. Дигидроортофосфат кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ оказывает наибольшее влияние на скорость набора прочности. Напротив, гидроортофосфат кальция (CaHPO_4), оказывает самое благоприятное влияние в вопросе набора конечной прочности.

При добавлении модификатора к шлаку в водной среде происходит выделение сероводорода, кроме случая, где добавлялся гидроортофосфата кальция CaHPO_4 . В случае с CaHPO_4 выделение сероводорода не наблюдалось.

Ожидается, что добавки основе фосфористых соединений для ускорения набора прочности ДГШ и бетонной смеси не окажут негативного эффекта на бетоны в отличии от того же гипса, который является обязательным компонентом портландцемента и со временем повышает внутреннее напряжение, что приводит к его разрушению.

Анализируя результаты испытаний, можно сказать, что проведены лишь первичные работы по активации ДГШ путем добавления фосфористых добавок. Однако, результаты даже первичных испытаний показывают перспективность разработки химических активаторов ДГШ на основе фосфорных добавок.

Наиболее перспективным направлением для дальнейших исследований является комплексный подход к повышению активности доменных гранулированных шлаков, путем частичного измельчения и обработка поверхности ДГШ специальными добавками.

8.5 Испытательное оборудование

8.5.1 Машина для испытаний балочек на изгиб «МИИ-100»

МИИ-100 (рисунок 8.7) предназначена для определения предела прочности при изгибе цементных образцов в соответствии с ГОСТ 310.4-81.

Принцип действия: при испытании определяется предел прочности в кгс/см² при изгибе балочки сечением 40x40 мм на пролёте 100 мм при постоянной скорости нарастания нагрузки 5 кгс/с. Предел прочности фиксируется счётчиком. Цена деления последнего цифрового барабана счётчика 0,1 кгс/см² соответствует 0,4266 кгс тягового усилия на захватах. Рабочий диапазон измерений ± 20-100 кгс/см². Погрешность показаний в пределах рабочего диапазона не более 1%. Скорость нарастания нагрузки ± кгс/с. Погрешность скорости нарастания нагрузки ± не более 10%. Обратный ход - ускоренный. Электродвигатель типа МШ-2, потребляемая мощность не более 30 Вт. Управление осуществляется при помощи тумблера. Масса 50 кг. Размер 570x430x570 мм.



Рисунок 8.7 - Машина для испытаний балочек на изгиб «МИИ-100»

8.5.2 Пресс для испытаний балочек на сжатие «ПСУ-10»

Пресс лабораторный испытательные гидравлический ПСУ-10 (рисунок 8.8) предназначен для испытаний образцов изделий строительных материалов на сжатие и проверки стандартных образцов бетонов по ГОСТ 10180, 310.4. Отображение создаваемой на образец нагрузки выводится на измерительную

шкалу. Нагружающий модуль прессов оснащены двумя вертикальными колоннами, с помощью центрального винта вручную перемещается подвижная траверса. Основные характеристики ПСУ-10 отражены в таблице 8.4.

Таблица 8.4 - Характеристики лабораторного пресса ПСУ-10

Наибольшая создаваемая нагрузка, кН	100
Тип привода и силоизмерителя	Электрогидравлический, торсионный
Отображение данных испытания	Аналоговый циферблат
Диапазон измерения основной/дополнительный, кН	10-100/5-50
Погрешность при нагружении, %	± 2
Рабочий ход гидравлического поршня, мм	50
Высота рабочего пространства, включая ход гидравлического поршня, мм	450
Максимальная скорость перемещения гидравлического поршня, мм/мин	20
Расстояние между колоннами, мм	240
Размеры плит сжатия, мм	210x210
Габаритные размеры, мм	960x650x1500
Масса испытательной машины, кг	450
Мощность, кВт	1,2



Рисунок 8.8 - Пресс лабораторный испытательные гидравлический ПСУ-10

Заключение

На основании обзора существующих литературных данных была предложена методика повышения активности и вяжущей способности доменных гранулированных шлаков.

На основе выбранной методики были подобраны фосфорсодержащие соединения, подходящие для решения поставленной задачи.

Экспериментально было определено влияние кислых фосфорсодержащих соединений на увеличение вяжущей способности ДГШ. Добавление добавки в количестве 0.2% от массы доменного гранулированного шлака позволяет ускорить процесс набора прочности бетонной смеси в 2 раза.

Наилучший результат для ускорения процесса набора прочности показал дигидроортофосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, с точки зрения безопасности и конечных прочностных свойств бетона лучшей добавкой оказался гидроортофосфат кальция CaHPO_4 .

Список использованной литературы

1. А. Б. Липин, В. А. Липин Физико-химические основы металлургических процессов: фазовые диаграммы: учебное пособие - Санкт-Петербург: Изд-во Политехнического ун-та, 2015. —122 с.
2. Е.В. Гольева, А.И. Демидов, Б.В. Черновец Теория металлургических процессов. Лабораторный практикум: Учебное пособие. – СПб, 2020,48 с.
3. T. Miyamoto, K. Torii, K. Akahane, S. Hayashiguchii Production and Use of Blast Furnace Slag Aggregate for Concrete. Nippon steel & Sumitomo metal Technical report, 2015. —4 с.
4. К.Г. Пугин, Я.И.В., Б.С. Юшков, Н.Г. Максимович, Снижение экологической нагрузки при обращении со шлаками черной металлургии: монография – Перм. гос. техн. ун-т. – Пермь, 2008. — 316 с.
5. Воскобойников В. Г., Кудрин В. А., Якушев А. М. Общая металлургия: Учебник для вузов - 6-изд., перераб. и доп. -М.: ИКЦ «Академкнига», 2005 - 768 с.
6. С.А. Щербак, М.А. Елисеева, Н.В. Калиниченко Характеристика шлаков и их активация - Вестник Приднепровской государственной академии строительства и архитектуры. – Днепрпетровськ: ПГАСА, 2010.
7. В.В. Ушаков, П.И. Пospelов и др. Справочник дорожных терминов - М. 2005. —257 с.
8. Ю.С. Калмыкова, В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова Рациональные пути использования отвальных доменных шлаков - Энергетика: економіка, технології, екологія., Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет 2016. 1.
9. Семакова В.Б., Русских В.П., Пилюгин Е.И., Семаков В.В. Комплексная переработка металлургических шлаков - международная научно-техническая конференция «университетская наука - 2018», 2018—4 с.

10. В.П. Кравченко Анализ способов грануляции шлаковых расплавов и факторов, влияющих на качество граншлака - Вісник Приазовського Державного Технічного університету, 2015. №1. — с. 94-95.
11. J. Geiseler, I. Vaittinen Application of blast furnace slag in civil engineering: worldwide studies. - Characteristics and Uses of Steel Slag in Building Construction 2015. - 5 с.
12. H. Motz Applications of steel slag in civil engineering: worldwide research - Characteristics and Uses of Steel Slag in Building Construction 2015. - 17 с.
13. Э. Б. Хоботова, Ю. С. Калмыкова Сравнительный анализ химико-минералогического состава отвального и гранулированного доменного шлака- ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2012. - 12с.
14. Э. Б. Хоботова, Ю. С. Калмыкова Гидравлическая активность отвальных доменных шлаков. 2013. —7 с.
15. Кононова О.В., М.Ю.А., Анисимов С.Н., Лешканов А.Ю., Смирнов А.О., Губин Н.В. Интенсификация твердения пластифицированного бетона с добавкой доменного гранулированного шлака. - Современные наукоемкие технологии, -2016 - №9 — 228-232 с.
16. J. Liu, D. Wang Application of Ground Granulate Blast Furnace Slag-Steel Slag Composite Binder in a Massive Concrete Structure under Severe Sulphate Attack. Advances in Materials Science and Engineering, 2017 - 2017 —9 с.
17. Iron and Steel Statistics and Information: Ferrous slag: characteristics and properties. Characteristics and Uses of Steel Slag in Building Construction, 2016.
18. В.Н. Калмыков, И.Т. Слацилин, И.С. Белобородов О возможности применения смешанного вяжущего на основе цемента и доменного гранулированного шлака ОАО «Северсталь» в закладочных смесях на нефтетитановой шахте ярегского горно-химического комплекса. - Горный Информационно-Аналитический Бюллетень (Научно-технический Журнал), - Читинский государственный университет 2005.

19. K.G. Hiraskar, C. Patil Use of Blast Furnace Slag Aggregate in Concrete - International Journal Of Scientific & Engineering Research, Volume 4, Issue 5, May 2013
20. Малькова М.Ю. Разработка технологии строительных материалов из доменных шлаков. диссертация БелГУ. 2007.
21. M. Eugenia Parron-Rubio, A. Gonzalez-Herrera, M. José Oliveira Slag Substitution as a Cementing Material in Concrete: Mechanical, Physical and Environmental Properties - Materials, 2019. №12.
22. Владимирович, И.А. Тротуарная плитка на основе композиционного шлако-цементного вяжущего: Автореферат -БелГУ 2011.
23. Pradeep, A.V. Effect of Blast Furnace Slag on Mechanical Properties of Glass Fiber Polymer Composites- Procedia Materials Science 2015. 10: p. 230 – 237.
24. Гусева Ю.О., Моторина О.С., Сериченко Ю.С., Боброва З.М., Формирование шлаков металлургического передела и основные направления их применения - Теория и технология металлургического производства. 2013.
25. В.П. Кравченко Активация доменных шлаков - Вісник Приазовського Державного Технічного університету 2010 №21. – С. 50-56 с.
26. А.В. Артамонов Шлакощелочные вяжущие на основе доменных гранулированных шлаков центробежно-ударного измельчения - Наука и производство, - ГОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет 2011.
27. В. И. Большаков, С. А. Щербак Контактная прочность механоактивированных мелкозернистых бетонов из доменных гранулированных шлаков - Вісник Дніпропетровського національного університету залізничного транспорту, 2014, № 5
28. Панченко Д.А., Панченко Ю.Ф., Коршунов В.А., Федорик С.С. влияние термической активации на состав и свойства доменных гранулированных шлаков. - Тюменский государственный архитектурно-строительный университет, 2005.

29. Ю.М. Баженов, В.И. Калашников, Модифицированные высококачественные бетоны. Научное издание. — М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2006: — 368 с.
30. Трофимов Б. Я., Шулдяков К. В. О применении малоактивного доменного гранулированного шлака - Архитектурно-строительные технологии и материалы 2015 №6
31. Пат. 69109688 Германия, МПК С 04 В 7/153. Verfahren zur Verbesserung der Aktivierung latent hydraulischer basischer Hochofenschlacke zur Herstellung eines Baumaterials / Kurz F., Lidingö SE (Германия); заявитель и патентообладатель Kurz F., Lidingö SE. – № 0553131 ; заявл. 04.08.93 ; опубл. 22.02.96, Бюл. № 7. – 12 с.
32. Kubilay Akçaözöglu, S.A., Abdullah Açıkgoz, Investigation of Hydration Temperature of Alkali Activated Slag Based Concrete. Journal of Civil Engineering · November 2017
33. M.Sayed Green binding material using alkali activated blast furnace slag with silica fume. Housing and Building National Research Centre, 2015. HBRC Journal 2012 №8.
34. Н. А. Андреева, Химия цемента и вяжущих веществ: учебное пособие, Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет, 2011- 67 с.
35. Peter C. Hewlett and Martin Liska. Lea's Chemistry of Cement and Concrete. 5th Edition • 2017 2019. Elsever. P. 896.
36. Башкатов, Н.Н., Минеральные воздушные вяжущие вещества: учеб. пособие — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2018. — 148 с.
37. А.В. Волженский, и др. Минеральные вяжущие вещества:(технология и свойства) - 3-е издание, перераб. и доп. —М.: Стройиздат, 1979. - 476 с.
38. Р.Досон, Д.Э., У.Эллиот, Справочник Биохимика. 1991.
39. Алексеев, В.Н., Курс качественного полумикроанализа. - Изд. 6-е, стереотип. - М. : Альянс, 2007. — 584 с.

40. Головкин, Н.С., Высокофункциональный бетон на основе шлакопортландцемента. диссертация, 2018.
41. A.Grunewald-Luke, B.Marler, H.Gies, Z.Kristallogr.-New Cryst.Struct. (2001), №216 — 655 с.
42. J.Mechergui, W.Belam, M.Rzaigui, Z.Kristallogr.- New Cryst.Struct. (2007), № 222, 409 с.
43. J.Hvoslef, M.L.Tracy, C.P.Nash, Acta Crystallogr., Sect.C:Cryst.Struct.Commun. (1986), №42 — 353 с.
44. ГОСТ 3476—74, Шлаки доменные и электротермофосфорные гранулированные для производства цементов. М., 1974.
45. ГОСТ 10178-85 Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия. М.: Стандартиформ, 2008
46. ГОСТ 25094-2015, Добавки активные минеральные для цементов. М.: Стандартиформ, 2016