

Г. Г. Лучникова¹ (✉), М. Э. Дружинина¹, Б. Б. Хайдаров¹, Д. С. Суворов¹,
К. Т. Н. Д. В. Кузнецов¹, Д. В. Лысов¹, Д. Т. Н. И. Н. Бурмистров²

¹ ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

² ФГБОУ ВО «Российский экономический университет имени Г. В. Плеханова», Москва, Россия

УДК 662.613.1

РАЗРАБОТКА ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ БЕСКЛИНКЕРНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДОМЕННЫХ ГРАНУЛИРОВАННЫХ ШЛАКОВ С ДОБАВЛЕНИЕМ ЗОЛЫ-УНОСА

Методом механохимической активации изготовлены образцы цементного камня на основе двух типов доменных гранулированных шлаков с добавлением золы-уноса. Исследованы их химический, фазовый и гранулометрический составы, удельная поверхность, морфология, прочностные характеристики. Проведен анализ влияния способа введения щелочи на показатели предела прочности при сжатии.

Ключевые слова: доменный гранулированный шлак, бесклинкерные вяжущие материалы, зола-унос.

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее перспективными источниками сырьевой базы бесклинкерных вяжущих веществ и строительных материалов, изготовленных на их основе, являются отходы металлургического производства, в том числе цветных металлов, энергетической и химической промышленности, стали- и чугуноплавильного производств [1]. До 98 % таких отходов в химически малоизмененном виде хранятся в отвалах предприятий. Это приводит к увеличению расходов на утилизацию и ухудшению состояния окружающей среды.

Внедрение безотходных технологий, основанных на многократном использовании сырья, является наиболее перспективным направлением в поиске решений проблем, связанных со складированием отходов металлургического комплекса. Благодаря разработке технологических схем с замкнутым циклом, побочные продукты (отходы) одного производства становятся исходными материалами для другого [2–4].

К отходам производства, или вторичным ресурсам, относятся: побочные продукты, которые образовались в результате физико-химических процессов, при этом не являются целью производства, и выход которых неизбежен при ис-

пользовании данной технологии; остатки сырья, образовавшиеся в процессе изготовления продукции и частично или полностью утратившие свои свойства. Принцип создания твердеющих композиций в смеси с основными и нейтральными шлаками отход + активизатор = вяжущее вещество открывает большую перспективу для научного поиска бесклинкерных вяжущих веществ путем модифицирования шлаков щелочными активизаторами [5, 6].

Ежегодно образуется около 40 млн т золошлаковых отходов при сжигании твердого топлива на тепловых электростанциях. Малая их часть подвергается утилизации, остальное накапливается в золоотвалах. Использование золы позволяет снизить расходы электроэнергии из-за отсутствия операции обжига и доизмельчения, поскольку зола является дисперсным материалом [7]. Зола-унос образуется вследствие сжигания пылевидного угля на электростанциях и содержит в основном примеси расплавленного полевого шпата, кварца и глины. В низкотемпературных зонах происходит затвердевание расплавленной массы в виде шлака и мелкодисперсной золы, которую уносит поток отходящих газов. Зола-унос делится на 2 вида в зависимости от ее свойств и минералогического состава: первый вид (содержание CaO менее 5 %) в основном является продуктом сжигания антрацита и битуминозных углей, второй вид (15–35 % CaO) — продукт сжигания бурого и низкобитуминозных углей [8].

Наличие щелочной среды, образуемой соединениями щелочных и щелочноземельных ме-



Г. Г. Лучникова
E-mail: g.lychnik@gmail.com

таллов, необходимо для протекания процессов гидратации в кальциевых вяжущих веществах. Считается, что едкая щелочь силиката калия или натрия действует на гранулированный шлак так же, как и известь, которая отщепляется в процессе гидратации минералов портландцементного клинкера. Таким образом, на основе соединений щелочных металлов можно получить аналоги кальциевых цементов [9]. Благодаря использованию растворов щелочей или щелочных силикатов, выступающих в роли активаторов, можно получить вяжущие высокой прочности в зависимости от химического состава сырья и условий твердения [10–23].

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

Для получения образцов использовали золунос и гранулированные шлаки (табл. 1), являющиеся отходами производств ПАО «Северсталь» (г. Череповец, Россия) и ПАО НЛМК (г. Липецк, Россия).

Доменные гранулированные шлаки и цементный клинкер близки по химическому составу, можно предположить, что материал на основе этих шлаков будет обладать достаточно высокими вяжущими свойствами.

Для создания технологии получения бесклинкерных вяжущих путем переработки доменных шлаков использовали аппарат вихревого слоя (АВС). Данный выбор обоснован рядом технологических преимуществ по сравнению с имеющимися технологическими решениями. Современные технологии включают применение

барабанных и планетарных мельниц, но энергоэффективность данных устройств значительно ниже АВС. Использование АВС позволяет обеспечить существенно более высокую производительность и снизить удельный расход энергии при проведении процесса механической активации шлаковых материалов.

АВС — электромагнитный индуктор, заключенный в охлаждаемый корпус, с помещенной в рабочую зону сменной вставкой, сделанной из нержавеющей стали с ферромагнитными частицами (рис. 1). Под действием бегущего электромагнитного поля высокой мощности ферромагнитные рабочие тела (частицы в форме цилиндров), соотношение длины к диаметру которых всегда больше единицы, приводятся в движение. Удельная мощность, подводимая к единице объема, занимаемого вихревым слоем, достигает величины порядка 10^3 кВт/м³.

Для работы с экспериментальной лабораторной гомогенизационной установкой типа АВС-80, основанной на принципе электромагнитной вихревой активации, используется реактор из нержавеющей стали. Такой материал обладает высокой прочностью, теплоустойчивостью и не экранирует магнитное поле (то есть не способствует его снижению или подавлению), создаваемое индуктором. При работе с прибором АВС-80 используются ферромагнитные стержни, обладающие высокой износостойкостью и твердостью. В данном случае они изготовлены из подшипниковой стали (геометрические размеры: длина 20 мм, диаметр 2 мм).

Таблица 1. Химический состав золы-уноса, шлаков и цементного клинкера

Компонент	Содержание, мас. %			
	в золе-уносе	в граншлаке ПАО «Северсталь»	в граншлаке ПАО НЛМК	в цементном клинкере
SiO ₂	60,9	37,3	28,8	20–23
Al ₂ O ₃	29,9	10,3	6,0	4–7
Fe ₂ O ₃	3,3	0,1	0,4	1–4
CaO	2,1	37,4	52,1	60–75
MgO	0,7	12,3	7,6	2–4
Другое	3,1	2,6	5,1	1–13

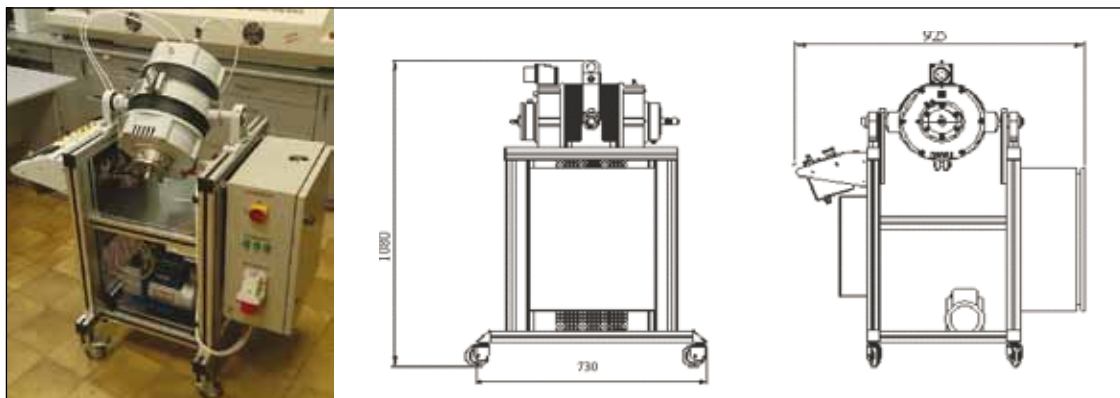


Рис. 1. АВС-80

Образцы искусственного камня были приготовлены из минерального гидравлического вяжущего, полученного при совместной обработке золы-уноса и доменного шлака в АВС-80. Были получены образцы с содержанием золы-уноса 10, 20, 30, 40, 50 мас. %. Для изготовления минерального вяжущего необходимое количество золы-уноса и гранулированного шлака помещалось на 3 мин в АВС с целью измельчения и гомогенного перемешивания компонентов. Количество стержней составляло 250 г на 100 г смеси. Полученные образцы вяжущих затворялись водой в соотношении 25 мл на 100 г смеси. В качестве активатора использовали NaOH, который либо добавляли в смесь порошков до помещения в АВС в количестве 5 %, либо смешивали с водой (в соотношении 5 г на 25 мл воды) и использовали при затворении готовой смеси.

После затворения водой вяжущее укладывали в металлические кубические формы с ребром 5 см, предварительно смазанные машинным маслом, и оставляли в лабораторных условиях на 1 сут. После извлечения из формы кубики помещались во влажную атмосферу с относительной влажностью воздуха $(95 \pm 5) \%$ и температурой $(20 \pm 3) ^\circ\text{C}$ на 28 и 180 сут.

Для измерения удельной поверхности и пористости методом низкотемпературной адсорбции азота БЭТ использовали установку NOVA 1200е. Перед началом исследования производили взвешивание образца, его нагрев и дегазацию для удаления адсорбированных паров и газов в течение 2 ч при $200 ^\circ\text{C}$.

Анализ распределения частиц по размерам

проводили на приборе FRITSCH Analysette 22 NanoТес. Порошковую пробу бесклнкерных минеральных вяжущих материалов на основе доменных гранулированных шлаков с добавлением золы-уноса подвергали диспергированию в объеме воды при помощи ультразвукового гомогенизатора для разделения агрегированных частиц.

Морфологию и структуру порошков анализировали методом электронной микроскопии с использованием прибора Tescan Vega 3SB. Перед началом исследований на предметный столик наклеивали углеродный токопроводящий скотч, на который наносили порошковую пробу образца тонким слоем.

Количественный и качественный анализ фазового состава предварительно диспергированных порошковых проб образцов вяжущих материалов на основе доменных гранулированных шлаков проводили с помощью настольного рентгеновского дифрактометра Дифрей 401.

Исследование прочностных характеристик образцов искусственного камня кубической формы проводили с помощью разрывной машины Instron 150 LX [24, 25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После механической активации частицы порошков приобрели неправильную осколочную форму и размер в диапазоне от нескольких до десятков микрометров (рис. 2–5). Также наблюдаются частицы золы-уноса шарообразной формы. Большая часть крупных частиц покрыта более мелкими.



Рис. 2. Микрофотографии бесклнкерных вяжущих материалов на основе доменного гранулированного шлака ПАО НЛМК с разным содержанием золы-уноса, %: а — 10; б — 20; в — 30; г — 40

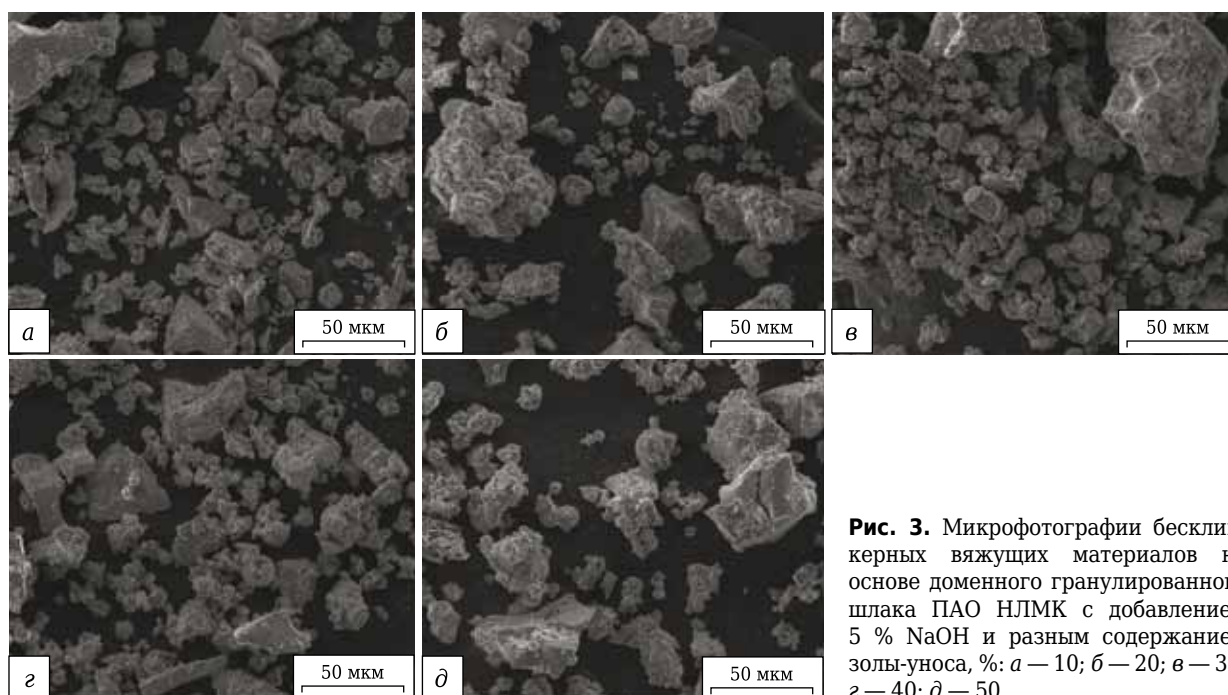


Рис. 3. Микрофотографии бесклнкерных вяжущих материалов на основе доменного гранулированного шлака ПАО НЛМК с добавлением 5 % NaOH и разным содержанием золы-уноса, %: а — 10; б — 20; в — 30; г — 40; д — 50

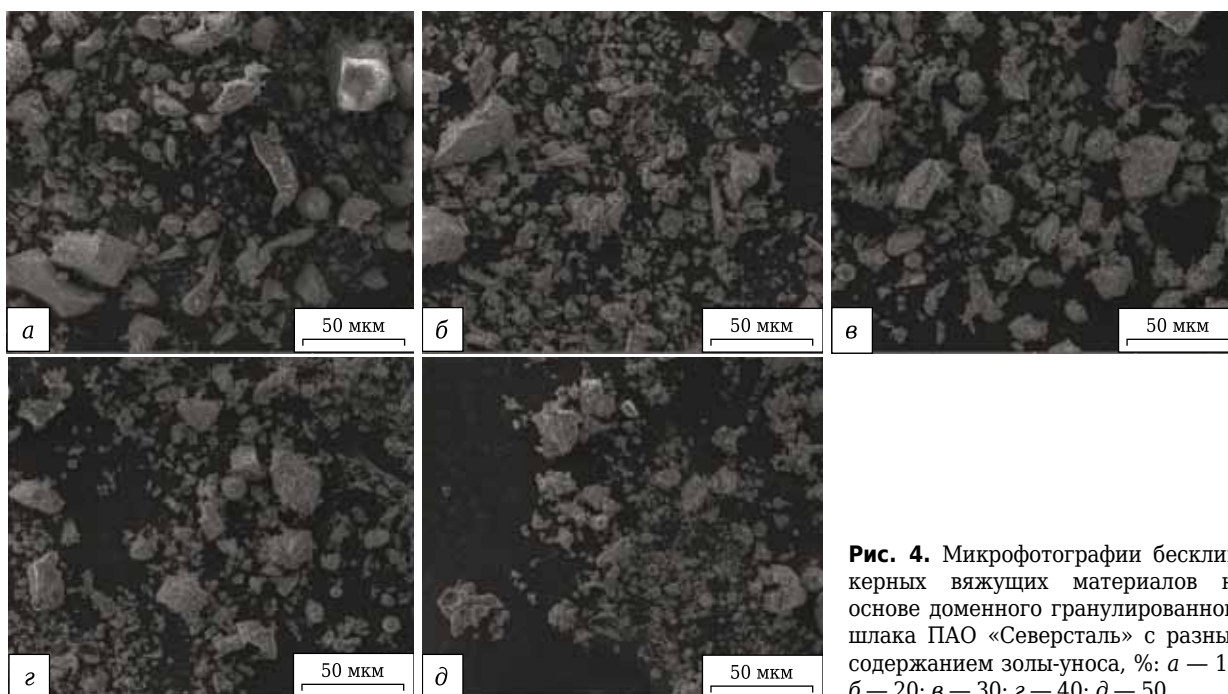


Рис. 4. Микрофотографии бесклнкерных вяжущих материалов на основе доменного гранулированного шлака ПАО «Северсталь» с разным содержанием золы-уноса, %: а — 10; б — 20; в — 30; г — 40; д — 50

Дифрактограммы чистых шлаков показаны на рис. 6, образцов на основе доменных гранулированных шлаков с добавлением золы-уноса — на рис. 7 и 8. Интенсивность максимумов доменного гранулированного шлака ПАО НЛМК больше, чем ПАО «Северсталь», что связано с различием их химических составов. Это же является причиной содержания различных фаз в образцах на основе данных шлаков.

На значение величины среднего размера частиц влияет тип шлака: для шлака ПАО НЛМК эти значения выше, чем для шлака ПАО «Север-

сталь» (табл. 2). Также с увеличением содержания золы-уноса в обоих случаях значение удельной поверхности уменьшается.

Согласно результатам измерения удельной поверхности образцов искусственного камня на основе доменных гранулированных шлаков (см. табл. 2), на значение величины площади удельной поверхности влияет тип шлака: для шлака ПАО НЛМК эти значения ниже, чем для шлака ПАО «Северсталь». Также с увеличением содержания золы-уноса в обоих случаях значение удельной поверхности увеличивается.

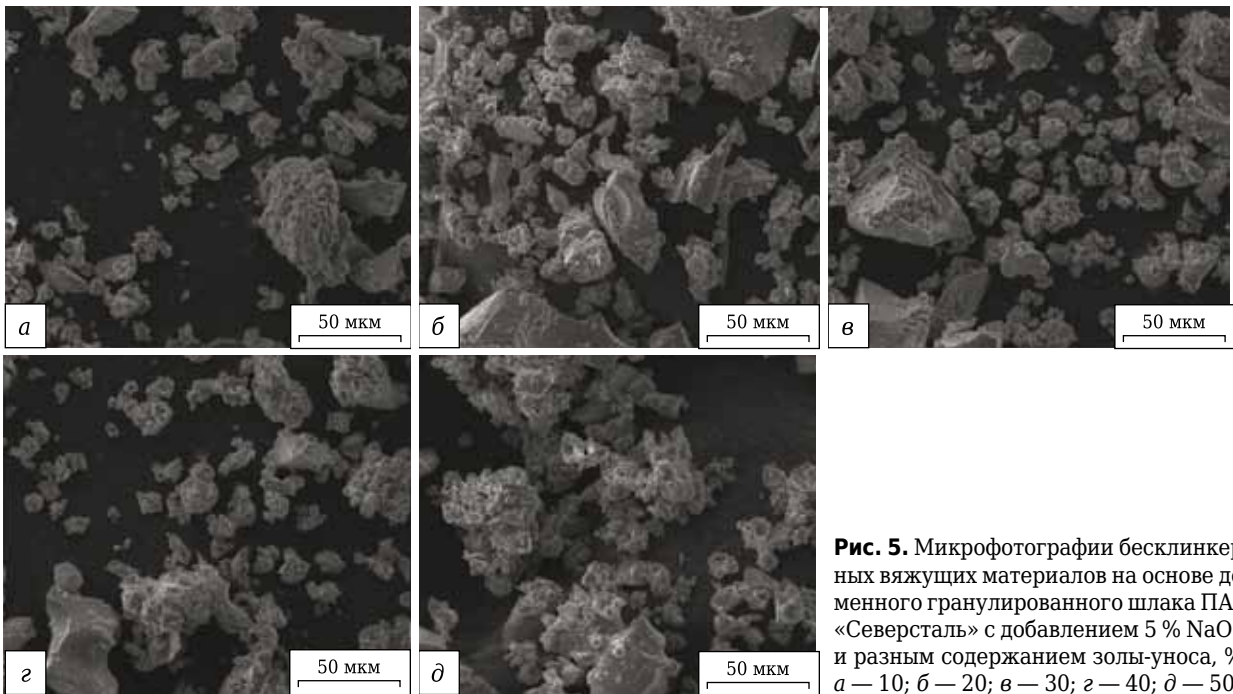


Рис. 5. Микрофотографии бесклнкерных вяжущих материалов на основе доменного гранулированного шлака ПАО «Северсталь» с добавлением 5 % NaOH и разным содержанием золы-уноса, %: а — 10; б — 20; в — 30; г — 40; д — 50

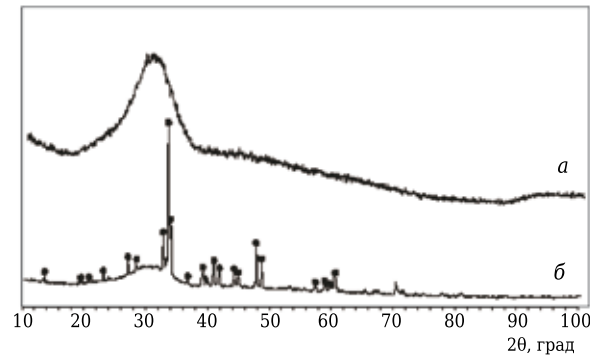


Рис. 6. Дифрактограммы доменных гранулированных шлаков ПАО «Северсталь» (а) и НЛМК (б); ● — мервинит $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$

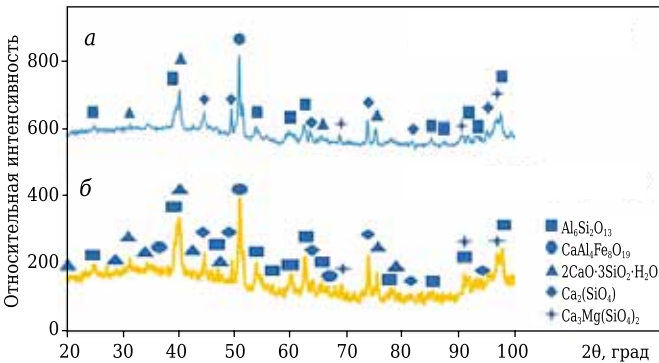


Рис. 7. Дифрактограммы образцов на основе шлака ПАО НЛМК с добавлением 50 мас. % золы-уноса и различным введением NaOH: а — через ABC; б — через раствор

Образцы цементного камня после 28 и 180 сут твердения подвергли испытанию на предел прочности при сжатии (рис. 9).

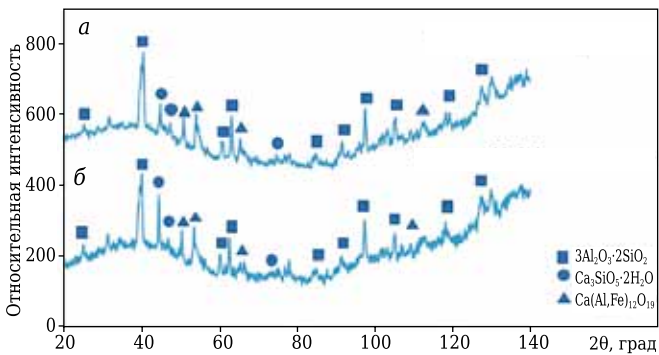


Рис. 8. Дифрактограммы образцов на основе шлака ПАО «Северсталь» с добавлением 50 мас. % золы-уноса и различным введением NaOH: а — через ABC; б — через раствор

Таблица 2. Значения средних размеров частиц и площадь удельной поверхности образцов

Количество золы-уноса, %	Средний размер частиц, мкм	$S_{уд}$, $\text{м}^2/\text{г}$
Шлак ПАО «Северсталь»		
10	21,7	1,38
20	20,7	1,42
30	18,5	1,49
40	12,2	1,79
50	10,5	1,83
Шлак ПАО НЛМК		
10	31,7	1,01
20	26,1	1,20
30	20,5	1,47
40	16,9	1,65
50	15,2	1,67

Образцы цементного камня на основе шлака ПАО «Северсталь» имеют максимальные значения предела прочности при сжатии при добавлении 20 % золы-уноса и 5 % NaOH, а на

основе шлака ПАО НЛМК — при 20 % золы-уноса. Прочность образцов на основе шлака ПАО «Северсталь» меньше, чем у образцов на основе шлака ПАО НЛМК, что объясняется разным содержанием СаО. Кроме того, показатели прочности полученных образцов выше, чем показатели образцов из чистых компонентов (для шлака предел прочности при сжатии составляет (30 ± 2) МПа).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлена возможность применения доменных гранулированных шлаков производства ПАО «Северсталь» и ПАО НЛМК в качестве бесклеевых вяжущих.

Максимальное значение предела прочности при сжатии образцы цементного камня имеют для шлака ПАО «Северсталь» при добавлении 20 % золы-уноса и 5 % NaOH (87 ± 2 МПа), для шлака ПАО НЛМК при 20 % золы-уноса (110 ± 2 МПа), что превышает значение прочности для цемента марки м500.

Библиографический список

1. **Дворкин, Л. И.** Строительное материаловедение : практическое пособие / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин. — М. : Инфра-Инженерия, 2013. — 832 с.
2. **Боженов, П. И.** Комплексное использование минерального сырья и экология / П. И. Боженов. — М. : Ассоциация строительных вузов, 1994. — 268 с.
3. **Глуховский, В. Д.** Шлакощелочные вяжущие и мелкозернистые бетоны на их основе / В. Д. Глуховский. — Ташкент : Узбекистан, 1978. — 485 с.
4. **Данилов, Б. П.** Применение шлаковых вяжущих в производстве сборного железобетона / Б. П. Данилов. — Киев : Будівельник, 1964. — 88 с.
5. **Волженский, А. В.** Минеральные вяжущие вещества (технология и свойства) ; уч. для вузов / А. В. Волженский, Ю. С. Буров, В. С. Колокольников. — М. : Стройиздат, 1979. — 476 с.
6. **Дворкин, Л. И.** Строительные минеральные вяжущие материалы : практическое пособие / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин. — М. : Инфра-Инженерия, 2011. — 544 с.
7. **Ерошкина, Н. А.** Свойства геополимерного вяжущего на основе золы-уноса Томь-Усинской ГРЭС / Н. А. Ерошкина, М. О. Коровкин, И. В. Коровченко // Новый университет. — 2014. — № 12 (34). — С. 30–34.
8. **Рамачандран, В. С.** Добавки в бетон / В. С. Рамачандран, Р. Ф. Фельдман, М. Коллепарди [и др.] ; под ред. В. С. Рамачандрана. — М. : Стройиздат, 1988. — 575 с.
9. **Juenger, M. C. G.** Advances in alternative cementitious binders / M. C. G. Juenger, F. Winnefeld, J. L. Provis [et al.] // Cem. Concr. Res. — 2011. — Vol. 41, № 12. — P. 1232–1243. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.11.012>.
10. **Глуховский, В. Д.** Шлакощелочные цементы и бетоны / В. Д. Глуховский, В. А. Пахомов. — Киев : Будівельник, 1978. — 223 с.
11. **Chi, M.** Binding mechanism and properties of alkali-activated fly ash/slag mortars / M. Chi, R. Huang

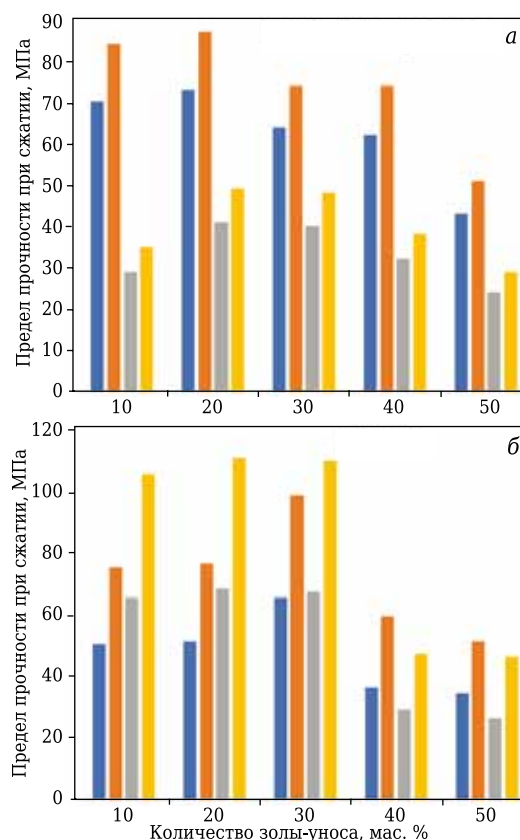


Рис. 9. Сравнение прочностных свойств образцов цементного камня ПАО «Северсталь» (а) и ПАО НЛМК (б) в условиях: ■ — 28 сут, добавление NaOH в ABC; ■ — 180 сут, добавление NaOH в ABC; ■ — 28 сут, добавление NaOH в раствор; ■ — 180 сут, добавление NaOH в раствор

// Construction and Building Materials. — 2013. — Vol. 40. — P. 291–298. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.11.003>.

12. **Zhao, F.-Q.** Activated fly ash/slag blended cement / F.-Q. Zhao, W. Ni, H.-J. Wang [et al.] // Resources, Conservation and Recycling. — 2007. — Vol. 52. — P. 303–313. <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2007.04.002>.

13. **Puertas, F.** Alkali-activated fly ash/slag cement. Strength behaviour and hydration products / F. Puertas, S. Martinez-Ramirez, S. Alonso [et al.] // Cem. Concr. Res. — 2000. — Vol. 30. — P. 1625–1632. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00298-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00298-2).

14. **Fernandez-Jimenez, A.** Alkali-activated slag mortars. Mechanical strength behavior / A. Fernandez-Jimenez, J. G. Palomo, F. Puertas // Cem. Concr. Res. — 1999. — Vol. 29. — P. 1313–1321. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00154-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00154-4).

15. **Marjanovic, N.** Comparison of two alkali-activated systems: mechanically activated fly ash and fly ash-blast furnace slag blends / N. Marjanovic, M. Komljenovic, Z. Bascarevic [et al.] // Procedia Engineering. — 2015. — Vol. 108. — P. 231–238. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.06.142>.

16. **Bijen, J.** Benefits of slag and fly ash / J. Bijen // Construction and Building Materials. — 1996. — Vol. 10, № 5. — P. 309–314. [https://doi.org/10.1016/0950-0618\(95\)00014-3](https://doi.org/10.1016/0950-0618(95)00014-3).

17. **Marjanovic, N.** Physical-mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash-blast furnace slag blends / *N. Marjanovic, M. Komljenovic, Z. Bascarevic* [et al.] // *Ceram. Int.* — 2014. — Vol. 41. — P. 1421–1435. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.09.075>.
18. **Shi, C.** A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements / *C. Shi, R. L. Day* // *Cem. Concr. Res.* — 1995. — Vol. 25, № 6. — P. 1333–1346. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00126-W](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00126-W).
19. **Palomo, A.** Alkali-activated fly ashes: A cement for the future / *A. Palomo, M. W. Grutzeck, M. T. Blanco* // *Cem. Concr. Res.* — 1999. — Vol. 29, № 8. — P. 1323–1329. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00243-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00243-9).
20. **Fang, G.** Workability and mechanical properties of alkali-activated fly ash-slag concrete cured at ambient temperature / *G. Fang, W. K. Ho, W. Tu* [et al.] // *Construction and Building Materials.* — 2018. — Vol. 172. — P. 476–487. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.008>.
21. **Ding, Y.** Mechanical properties of alkali-activated concrete: A state-of-the-art review / *Y. Ding, J.-G. Dai, C.-J. Shi* // *Construction and Building Materials.* —

2016. — Vol. 127. — P. 68–79. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.121>.

22. **Wang, W.-C.** The fresh and engineering properties of alkali activated slag as a function of fly ash replacement and alkali concentration / *W.-C. Wang, H.-Y. Wang, M.-H. Lo* // *Construction and Building Materials.* — 2015. — Vol. 84. — P. 224–229. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.09.059>.

23. **Williamson, T.** The role of activating solution concentration on alkali-silica reaction in alkali-activated fly ash concrete / *T. Williamson, M. C. G. Juenger* // *Cem. Concr. Res.* — 2016. — Vol. 83. — P. 124–130. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.02.008>.

24. **ГОСТ 10180-2012.** Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам. — Введ. 2013-07-01. — М. : Стандартинформ, 2018. — 30 с.

25. **ГОСТ 18105-2010.** Бетоны. Правила контроля и оценки прочности. — Введ. 2012-09-01. — М. : Стандартинформ, 2018. — 30 с. ■

Получено 24.11.19

© Г. Г. Лучникова, М. Э. Дружинина,
Б. Б. Хайдаров, Д. С. Суворов, Д. В. Кузнецов,
Д. В. Лысов, И. Н. Бурмистров 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



VII Всероссийская конференция по наноматериалам

18–22 мая 2020 г.
ИМЕТ РАН, Москва

Цель конференции: обсуждение вопросов материаловедения наноструктурных материалов, включающих в том числе, объемные наноматериалы, пленки и покрытия, нанотрубки, нановолокна и нанопроволоки, нанопорошки и нанокластеры.

ТЕМАТИКА

- Секция 1** — Фундаментальные основы синтеза нанопорошков
- Секция 2** — Наноструктурные пленки и покрытия в конструкционных и функциональных материалах
- Секция 3** — Объемные наноматериалы
- Секция 4** — Инновационные применения нанотехнологий (энергетика, машиностроение, медицина и др.) и развитие методов аттестации наноматериалов

Тел.: (499) 135 7743, (499) 135 4425

Факс: (499) 135 8680

E-mail: nano@imetran.ru

Сайт: www.nano.imetran.ru

<http://nano2020.imet-db.ru/>