

**Б. Б. Хайдаров¹, Д. С. Суворов¹, Д. В. Лысов¹, Г. Г. Лучникова¹,
М. Э. Дружинина¹, К. Т. Н. Д. В. Кузнецов¹, К. Т. Н. А. В. Бычков³,
Д. Т. Н. И. Н Бурмистров² (✉), С. Л. Мамулат⁴**

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

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

³ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

⁴ ФАУ «РОСДОРНИИ», Москва, Россия

УДК 691.54:66.063.8.086.4

ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ГИДРАВЛИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ШЛАК–ЦЕМЕНТ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВИХРЕВОЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ГОМОГЕНИЗАЦИИ

Из гранулированных доменных шлаков и портландцемента М500 с применением вихревой электромагнитной гомогенизации получены образцы минерального гидравлического вяжущего и искусственного камня на его основе. Исследованы физико-химические характеристики минеральных порошков: фазовый и химический состав, удельная поверхность, гранулометрический состав, механические свойства искусственного камня на основе вяжущих системы шлак–цемент. Показано, что при введении в состав разрабатываемых материалов от 10 до 50 мас. % портландцемента предел прочности при сжатии образцов варьируется от 50 до 90 МПа, плотность — от 2,1 до 2,5 г/см³. Данные материалы имеют низкую стоимость за счет использования доменного шлака в качестве сырья, а также благодаря применению энергоэффективной методики помола.

Ключевые слова: доменный гранулированный шлак, цемент, гидравлические вяжущие материалы, вихревая электромагнитная гомогенизация.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в качестве сырья для получения минеральных вяжущих веществ и строительных изделий используют природные и техногенные материалы различного происхождения, в основном крупнотоннажные отходы металлургического и горнопромышленного комплекса. Наиболее перспективным источником сырья для минеральных вяжущих в строительной индустрии являются металлургические высокоосновные шлаки, в частности гранулированный доменный шлак [1–4].

Применению доменных гранулированных шлаков в составе минеральных вяжущих и бетонов посвящено большое количество исследовательских работ [5–9]. Наиболее простым путем создания строительных материалов на основе

металлургических шлаков является предварительный помол и введение с щелочной добавки для повышения гидравлической активности материала [10–14]. Данный способ позволяет получать бесцементные минеральные вяжущие с прочностными свойствами, соответствующими маркам портландцементов М500–М800. Однако появление дополнительной стадии, заключающейся в приготовлении щелочного раствора, вводимого в состав материала для обеспечения требуемой гидравлической активности, не позволяет широко использовать данный тип вяжущих. Анализ состава основных гранулированных доменных шлаков показывает, что при достижении достаточно высокой степени дисперсности они сами могут обеспечивать добавочную гидратационную активность при совмещении с водой и не требовать щелочных добавок. Одним из перспективных методов помола, обеспечивающих высокую степень механической активации и тонкий помол, является использование аппарата вихревого слоя (АВС).

Цель настоящей работы — исследование перспектив создания эффективного минераль-



И. Н. Бурмистров
E-mail: burmistrov.in@misis.ru

ного вяжущего в процессе совместного помола портландцемента и доменного гранулированного шлака с применением вихревой электромагнитной гомогенизации. Главной задачей данного исследования является получение минеральных вяжущих с характеристиками, не уступающими рыночным аналогам цемента.

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Для получения исследуемых образцов использованы доменные гранулированные шлаки предприятий ПАО «Северсталь» (г. Череповец, Россия) и ПАО НЛМК (г. Липецк, Россия), а также портландцемент Евроцемент М500 Д0. Сравнение химических составов двух шлаков и типовой состав цементного клинкера показан в табл. 1.

Качественно составы шлаков близки к составу цементного клинкера, однако отмечаются различия в количественном соотношении CaO и SiO_2 .

Таблица 1. Сравнение химических составов применяемых шлаков и цементного клинкера

Компонент	Содержание, мас. %		
	в гранулированном шлаке ПАО «Северсталь»	в гранулированном шлаке ПАО НЛМК	в цементном клинкере
SiO_2	37,3	28,8	20–23
Al_2O_3	10,3	6,0	4–7
Fe_2O_3	0,1	0,4	1–4
CaO	37,4	52,1	60–75
MgO	12,3	7,6	2–4
Другое	2,6	5,1	1–13

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ

Метод вихревой электромагнитной гомогенизации

Одной из наиболее важных проблем при рассмотрении возможности применения отходов металлургического комплекса в качестве источника сырья для получения минеральных вяжущих материалов является выбор оптимального метода помола и гомогенизации. Важным фактором яв-

ляется энергоэффективность выбранного метода, а также временные затраты на получение конечного материала. Современные технологии предполагают применение барабанных и планетарных мельниц, основным недостатком которых является высокое энергопотребление и значительное время для получения требуемой дисперсности материала. В данной работе в качестве альтернативы предложено использования вихревой электромагнитной гомогенизации, что обусловлено высоким КПД данного устройства, а также возможностью одновременного проведения помола и смешения материала за короткое время.

Вихревой электромагнитный гомогенизатор (ВЭГ) — прибор, состоящий из электромагнитного индуктора с полым реакционным пространством, помещенного в корпус, непрерывно продуваемый воздушной турбиной для охлаждения. Создаваемое индуктором электромагнитное поле высокой мощности заставляет двигаться размоленные тела в виде стержней из ферромагнитного материала. Удельная мощность, подводимая к единице объема, составляет до 103 кВт/м^3 .

Для процесса помола и гомогенизации компонентов использовали вихревой электромагнитный гомогенизатор ВЭГ-80 (г. Новочеркасск, НПП «Интор») со стальным реактором вместимостью 0,07 л (рис. 1), и ферромагнитные стержни из подшипниковой стали диаметром 2 мм и длиной 20 мм.

Методика приготовления образцов

Минеральное гидравлическое вяжущее на основе гранулированного доменного шлака и портландцемента получено при совместной обработке компонентов в ВЭГ-80. Получены образцы с содержанием портландцемента 10, 20, 30, 40 и 50 мас. %. Режим работы прибора подразумевал подготовку исходной шихты, состоящей из требуемого количества шлака и портландцемента общей массой 100 г, которую помещали в реактор ВЭГ-80 со стержнями, масса которых составляла 250 г. Время обработки, обеспечивающее

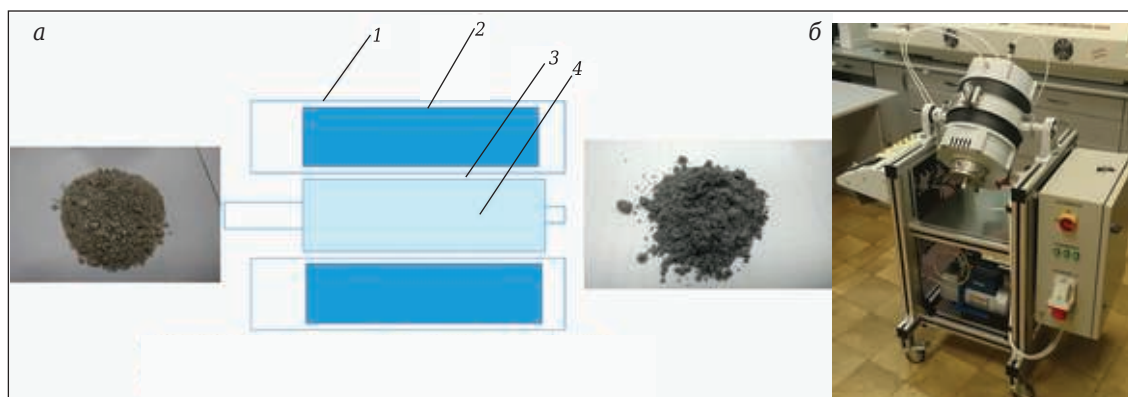


Рис. 1. Схема (а) и внешний вид аппарата вихревого слоя ВЭГ-80 (б): 1 — корпус; 2 — индуктор; 3 — реактор; 4 — рабочее пространство

помол гранулированного шлака и гомогенизации с портландцементом, составляло 3 мин.

Для изготовления образцов искусственного камня полученные образцы минерального вяжущего затворялись водой, количество воды составляло 25–27 мл на 100 г смеси, что обеспечивает достижение требуемой для заполнения форм густоты. Далее затворенное вяжущее укладывали в предварительно смазанные маслом металлические формы, распалубку производили через 1 сут. Извлеченные образцы помещали в климатическую камеру, внутри которой поддерживалась температура $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$ и влажность $(95 \pm 5)\%$, на 28 и 180 сут.

Исследование свойств полученных образцов

Удельную поверхность полученных минеральных вяжущих измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) на установке NOVA 1200e. Исследуемые пробы предварительно дегазировали для удаления адсорбированных паров и газов при 200°C в течение 2 ч.

Структуру полученных минеральных вяжущих исследовали методом электронной сканирующей микроскопии на приборе Tescan Vega 3.

Качественный анализ фазового состава исходных шлаков и полученных образцов искусственных камней проводили с применением настольного рентгеновского дифрактометра «Дифрей 401». Перед проведением исследования образцы переводили в порошкообразное состояние.

Определение гранулометрического состава минеральных гидравлических вяжущих проводили на приборе FRITSCHE Analysette 22 NanoТес. Исследуемую порошковую пробу объемом 1 см^3 предварительно диспергировали в 150 мл воды

с применением ультразвуковой обработки для разделения агрегированных частиц и равномерного распределения пробы в объеме. Мощность ультразвуковой обработки составляла 200 Вт, продолжительность 10 с.

Предел прочности при сжатии образцов искусственных камней измеряли на гидравлическом прессе ПГМ-100МГ4. Скорость перемещения нижнего пуансона составляла 1 мм/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования фазового состава доменных шлаков (рис. 2) показало наличие стеклофазы в обоих типах рассматриваемых образцов. Кроме того, было установлено наличие фазы мервинита в шлаке ПАО НЛМК.

Образцы полученных минеральных вяжущих на основе шлаков двух типов с добавлением разного количества портландцемента состоят из частиц неправильной осколочной формы, размер которых варьируется от единиц до десятков микрометров (рис. 3).

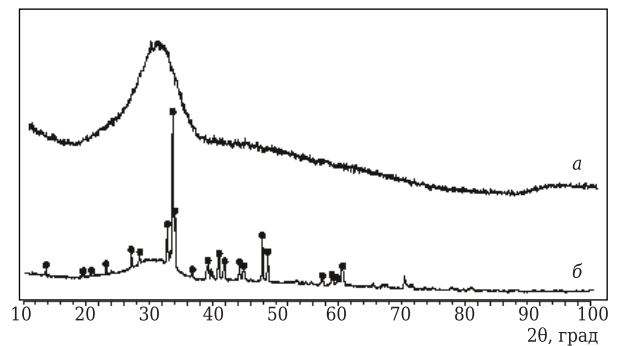


Рис. 2. Дифрактограммы шлаков ПАО «Северсталь» (а) и ПАО НЛМК (б): ● — мервинит $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$

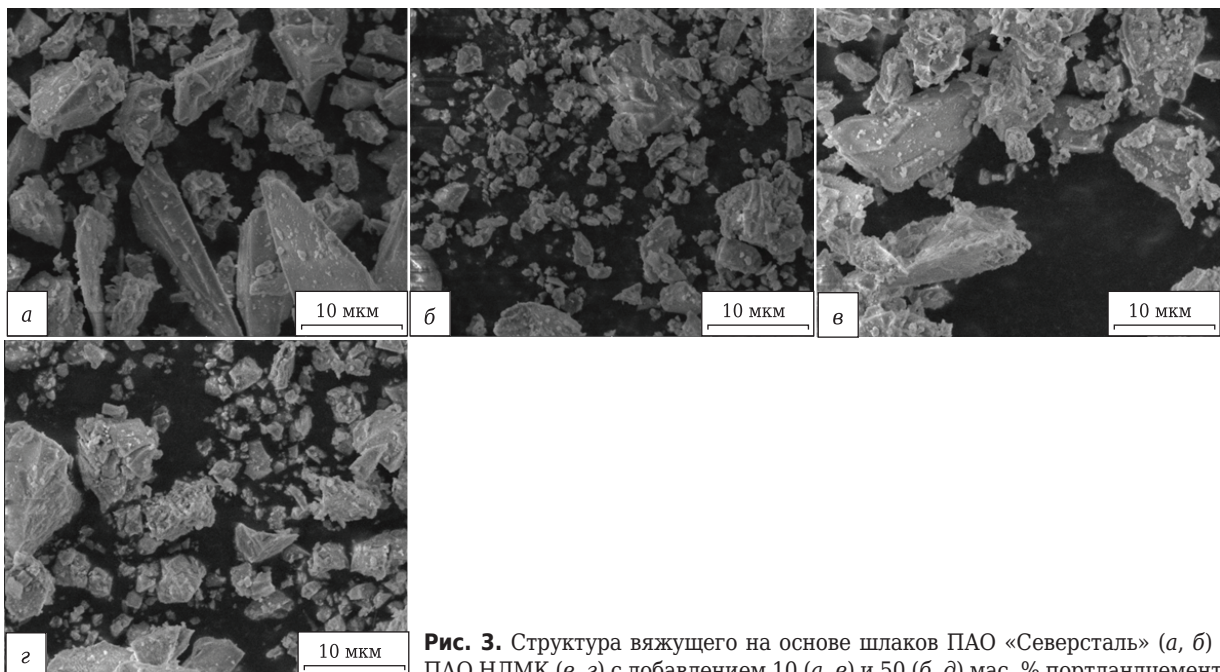


Рис. 3. Структура вяжущего на основе шлаков ПАО «Северсталь» (а, б) и ПАО НЛМК (в, г) с добавлением 10 (а, в) и 50 (б, г) мас. % портландцемента

При исследовании гранулометрического состава изготовленных с применением методики АВС минеральных вяжущих (табл. 2) установ-

Таблица 2. Средний размер частиц минерального вяжущего с различной долей портландцемента М500 и удельная поверхность образцов

Состав образца	Количество портландцемента М500, мас. %	Средний размер частиц вяжущего, мкм	$S_{уд}$, м ² /г
Шлак:			
ПАО «Северсталь»	0	18,4	2,134
	10	30,1	1,678
	20	29,6	1,578
	30	17,8	1,470
	40	17,2	1,371
	50	16,2	1,076
ПАО НЛМК	0	15,3	2,567
	10	32,1	2,239
	20	20,1	2,181
	30	15,5	1,938
	40	15,2	1,872
	50	14,8	1,858
Цемент	100	16,6	1,786

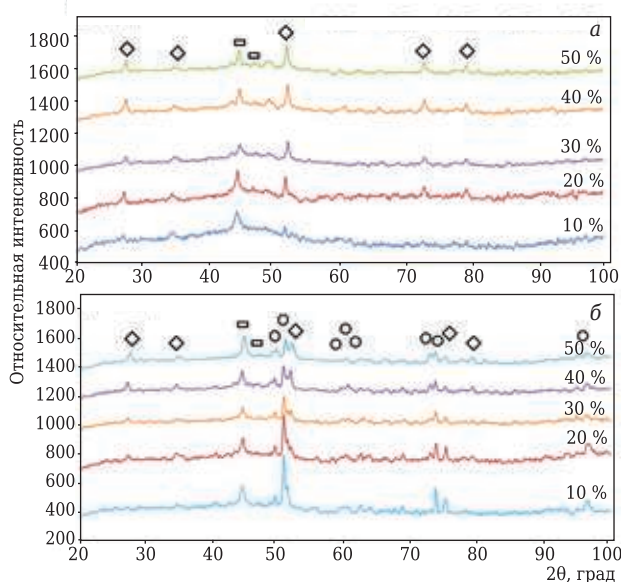


Рис. 4. Дифрактограммы искусственных камней на основе шлака ПАО «Северсталь» (а) и ПАО НЛМК (б): □ — C-S-H (I); ○ — $Ca_3Mg(SiO_4)_3$; ◇ — $Ca(OH)_2$. Содержание портландцемента указано на кривых

лено, что с увеличением доли портландцемента в составе образцов средний размер частиц уменьшается, что может быть обусловлено процессом домолла портландцемента в ходе гомогенизации. Полученные значения средних размеров частиц и динамика их изменения имеют схожий характер для двух типов рассматриваемых шлаков.

При повышении доли портландцемента значение удельной поверхности уменьшается, это обусловлено уменьшением доли шлака в конечном составе образца. Образцы на основе гранулированного шлака ПАО НЛМК имеют более высокие значения по сравнению с пробами на основе шлака ПАО «Северсталь» (см. табл. 2).

При анализе фазового состава искусственных камней, полученных при затворении минеральных вяжущих на основе гранулированных шлаков с добавлением портландцемента, установлено, что в процессе гидратации в образцах происходит образование фаз $Ca(OH)_2$ и C-S-H. Интенсивность рефлексов, отвечающих фазе $Ca(OH)_2$, увеличивается с повышением содержания портландцемента в составе искусственных камней. В образцах, полученных на основе шлака ПАО НЛМК, присутствует фаза мервинита, которая не проявляет гидравлической активности при твердении в нормальных условиях (рис. 4).

При определении показателей плотности образцов искусственного камня установлена зависимость, демонстрирующая увеличение кажущейся плотности с повышением доли портландцемента, что может быть объяснено появлением в структуре большего количества дисперсных частиц материала, способных гидратироваться при взаимодействии с водой (табл. 3).

Исследование предела прочности при сжатии искусственных камней на основе рассматриваемой системы на 180-е сутки показало, что образцы продолжают набирать прочность после выдержки в течение 28 сут (см. табл. 3). Для образцов на основе шлака ПАО «Северсталь» предел прочности при сжатии на 28-е сутки в зависимости от доли цемента находится в диапазоне от 61 до 82 МПа, а на 180-е сутки

Таблица 3. Оценка показателей плотности и средний предел прочности при сжатии образцов

Состав образца	Количество цемента, мас. %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Средний предел прочности при сжатии, МПа	
			после 28 сут	после 180 сут
Цемент	100	—	60	70
Шлак:				
ПАО «Северсталь»	10	2,04	61	78
	20	2,11	79	90
	30	2,17	80	99
	40	2,15	95	114
	50	2,19	82	95
ПАО НЛМК	10	2,08	57	75
	20	2,08	85	92
	30	2,13	86	103
	40	2,14	89	120
	50	2,15	100	123

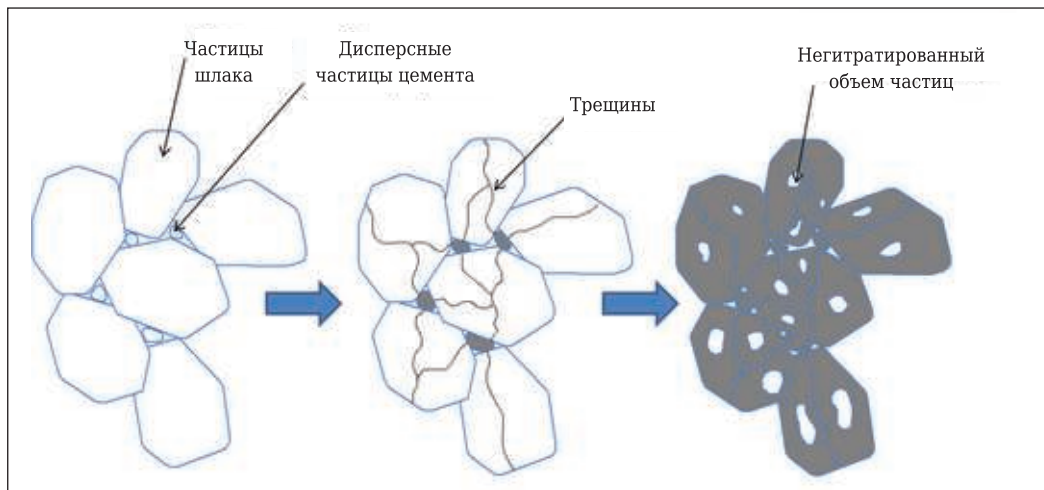


Рис. 5. Схема упрочнения искусственных камней при введении добавки портландцемента

— от 78 до 95 МПа. Данная зависимость имеет экстремум, наибольшая прочность достигается при добавлении 40 мас. % цемента. Для систем на основе шлака ПАО НЛМК предел прочности при сжатии на 28-е сутки варьируется от 57 до 100 МПа, а на 180-е сутки — от 75 до 123 МПа.

Предложен механизм, объясняющий повышение показателей предела прочности, состоящий из двух связанных процессов. На этапе обработки материала в ВЭГ-80 образуется большое количество частиц портландцемента с размером менее 1 мкм, которые могут находиться на поверхности более крупных частиц шлака, а также в открытых порах материала. При взаимодействии с водой более активные мелкие частицы цемента гидратируются в первую очередь с изменением удельного объема, тем самым приводя к разрушению частиц шлака, что сопровождается открытием новых поверхностей, пригодных к гидратации (рис. 5).

При гидратации частиц портландцемента, в том числе с размером менее 1 мкм, образуется $\text{Ca}(\text{OH})_2$, данная реакция является эндотермической. Повышенная температура процесса

совместно с высокой влажностью на первых этапах твердения искусственного камня способствует ускоренному образованию тоберморита. Перечисленные факторы положительно влияют на объемное протекание процесса гидратации, повышая предел прочности при сжатии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность изготовления минеральных вяжущих материалов на основе гранулированных шлаков ПАО «Северсталь» и ПАО НЛМК с добавлением до 50 мас. % портландцемента М500 и пределом прочности при сжатии на 28-е сутки до 100 МПа. Предположен механизм, описывающий повышение прочности. В частности, при обработке шлака совместно с цементом происходит помол шлака, измельчение цемента и равномерное распределение частиц цемента между шлаком, что способствует протеканию гидратации в наиболее полном объеме.

Показано, что искусственные камни, изготовленные с применением минеральных вяжущих материалов на основе шлаков, продолжают набирать прочность при выдержке в течении 180 сут.

Библиографический список

1. **Duxson, P.** Geopolymer technology: the current state of the art / P. Duxson, A. Fernandez-Jimenez, J. Provis [et al.] // Mater. Sci. — 2007. — Vol. 42. — P. 2917–2933.
2. **Wallah, S.** Sulfate and acid resistance of fly ash-based geopolymer concrete / S. Wallah, D. Hardjito, D. Sumajouw, B. Rangan // Proceedings Australian structural engineering conference. Australia. — 2005.
3. **Song, X.-J.** Response of geopolymer concrete to sulphuric acid attack / X.-J. Song, M. Marosszeky, M. Brungs, Z.-T. Chang // Proceedings world congress geopolymer 2005. — 2005. — P. 157–160.
4. **Bastidas, D.** A study on the passive state stability of steel embedded in activated fly ash mortars / D. Bastidas, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo // Corr. Sci. — 2008. — № 50. — P. 1058–1065.
5. **Dias, W.** Material and environmental factors influencing the compressive strength of unsealed cement paste and concrete at high temperatures / W. Dias, G. Khoury // Magazine of Concrete Research. — 1993. — Vol. 45, № 162. — P. 51–61.
6. **Bijen, J.** Benefits of slag and fly ash / J. Bijen // Construction and Building Materials. — 1996. — Vol. 5, № 10. — P. 309–314.
7. **Rashad, A.** The effect of activator concentration on the residual strength of alkali-activated fly ash pastes subjected to thermal load / A. Rashad, S. Zeedan // Construction and Building Materials. — 2011. — № 25. — P. 3098–3107.
8. **Chi, M.** Binding mechanism and properties of alkali-activated fly ash/slag mortars / M. Chi, R. Huang //

Construction and Building Materials. — 2013. — № 40. — P. 291–298.

9. **Özbay, E.** Utilization and efficiency of ground granulated blast furnace slag on concrete properties / *E. Özbay [et al.]* // Construction and Building Materials. — 2016. — № 105. — P. 423–434.

10. **El-Darwish, I.** Mechanical properties and durability of Portland cement concrete incorporating ground steel making slag / *I. El-Darwish, A. Kurdi, H. Mahmoud* // Alex. Eng. J. — 1997. — № 36.

11. **Daube, J.** Portland blast-furnace slag cement: a review. Blended cement / *J. Daube, R. Bakker* // ASTM-STD. — 1983.

12. **Hogan, F.** Evaluation for durability and strength development of a ground granulated blast furnace slag / *F. Hogan, J. Meusel* // Cement Concrete Aggregate. — 1981. — № 3 (1). — P. 40–52.

13. **Khatib, J.** Selected engineering properties of concrete incorporating slag and metakaolin / *J. Khatib, J. Hibbert* // Construction and Building Materials. — 2005. — № 19. — P. 460–472.

14. **Wainwright, P.** The influence of cement source and slag additions on the bleeding of concrete / *P. Wainwright, H. Ait-Aider* // Cement and Concrete Research. — 1995. — Vol. 7, № 25. — P. 1445–1456. ■

Получено 20.01.21

© Б. Б. Хайдаров, Д. С. Суворов,
Д. В. Лысов, Г. Г. Лучникова,
М. Э. Дружинина, Д. В. Кузнецов,
А. В. Бычков, И. Н. Бурмистров,
С. Л. Мамулат, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ФОРУМ ПО ОГНЕУПОРНЫМ МИНЕРАЛАМ 2021

REFRACTORY MINERALS

FORUM 2021

ONLINE

16–17 марта 2021 г.



Темы:

- Разведка и разработка новых минеральных источников
- Стратегии поиска полезных ископаемых потребителями
- Разработка и использование синтетических минералов
- Тенденции и разработки на рынке огнеупоров
- Повышенная эволюция и использование переработанных материалов
- Корпоративная реструктуризация и консолидация
- Вертикальная интеграция и диверсификация
- Более тесное сотрудничество между поставщиками и потребителями
- Достижение низких выбросов CO₂
- Логистика

Доклады (подтвержденные):

- Фьючерсы на огнеупоры: круговая экономика, изменение климата и его влияние на рынки огнеупорных минералов
- Перспективы поставок андалузита
- Тенденции развития огнеупорных бокситов
- Последняя информация о поставках бокситов First Bauxite из Гайаны

<http://informed.com/get-informed/forums/refractory-minerals-forum-2021-online/>