

Б. Б. Хайдаров¹ (✉), Д. С. Суворов¹, Д. В. Лысов¹, А. К. Абрамов²,
Г. Г. Лучникова¹, Т. Б. Хайдаров¹, к. т. н. Д. В. Кузнецов¹, к. т. н. А. В. Бычков³,
д. т. н. И. Н. Бурмистров⁴, С. Л. Мамулат⁵

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

² СКТБ «Катализатор», г. Новосибирск, Россия

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

⁴ ФГБОУ ВО «Российский экономический университет имени Г. В. Плеханова», Москва, Россия

⁵ ФАУ «РОСДОРНИИ», Москва, Россия

УДК 662.613.122[666.943.2

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОДИСПЕРСНОЙ ФРАКЦИИ ДОМЕННЫХ ГРАНУЛИРОВАННЫХ ШЛАКОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТОВ БЕСКЛИНКЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ

Разработана методика получения тонкодисперсной фракции молотых доменных гранулированных шлаков. Полученный материал при введении щелочной добавки может быть предложен в качестве альтернативы зарубежным аналогичным тонкодисперсным минеральным вяжущим, примером которых может выступать микроцемент. Проведено комплексное исследование гранулированных шлаков двух металлургических комбинатов, определены физико-химические характеристики материалов. С применением вихревой электромагнитной гомогенизации и последующей воздушной классификации показана возможность получения фракции молотого гранулированного шлака с размером частиц не более 16 мкм.

Ключевые слова: тонкодисперсные вяжущие, воздушная классификация, доменный гранулированный шлак, гидравлические вяжущие материалы, вихревая электромагнитная гомогенизация.

ВВЕДЕНИЕ

Обжиговые технологии получения минеральных вяжущих для строительных смесей сопровождаются значительным выделением в окружающую среду бросового тепла и парниковых газов. Обострение экологической обстановки и угроза глобальных изменений климата обуславливают высокую актуальность развития технологий, обеспечивающих снижение антропогенной нагрузки на окружающую среду.

Доменный металлургический процесс сопровождается образованием шлакового расплава, гранулированные и охлажденные продукты

которого могут быть эффективно использованы для получения минеральных гидравлических вяжущих. Таким образом, замена получаемого при обжиге минеральных продуктов клинкера на продукты помола гранулированного доменного шлака позволяет существенно снизить выбросы в атмосферу за счет оптимизации обжиговых процессов [1–4].

Наряду с экологической привлекательностью создания бесклинкерных вяжущих применение продуктов на основе доменных гранулированных шлаков в составе строительных материалов позволяет достигать прочностных свойств, соответствующих маркам портландцементов М600–М800 [4–7]. Вяжущие на основе гранулированных шлаков также обладают повышенной устойчивостью к коррозии, вызванной сульфатами и морской водой [8–11]. Доменные гранулированные шлаки являются перспективными материалами для получения тонкодисперсных вяжущих, которые могут найти широкое применение в разных областях



Б. Б. Хайдаров
E-mail: bekzod1991@mail.ru

строительства, в частности для укрепления грунтов, гидротехнического строительства и в качестве компонента, повышающего прочностные свойства бетонов различного назначения [12–14].

На вяжущие свойства клинкера существенное влияние оказывает дисперсность. Типовой микроцемент «Микродур» обладает высокой дисперсностью и изготавливается на основе цемента СЕМ 1 52.5 (ПЦ ДО М600). На данный момент на рынке представлены его 4 марки, отличающиеся гранулометрическим составом (табл. 1). Предел прочности минеральных вяжущих «Микродур» составляет 65–70 МПа.

Актуальным является вопрос о возможности эффективного получения высокодисперсной фракции молотых гранулированных доменных шлаков, которые в случае введения дополнительных химически активных компонентов [15] могут выступать в качестве альтернативы микроцементов «Микродур». Цель настоящей работы — изучение влияния режимов помола в аппарате вихревого слоя ВЭГ-80 и состава исходного гранулированного шлака на эффективность измельчения.

Таблица 1. Гранулометрический состав марок цемента «Микродур»

Марки микроцемента «Микродур»	Количество частиц, %, диаметром, мкм					
	≤ 2	≤ 4	≤ 6	≤ 9,5	≤ 16	≤ 24
R-S	17	34	49	68	90	95
R-F	19	45	60	80	95	–
R-U	25	55	78	95	–	–
R-X	45	80	95	–	–	–

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Исходными материалами являлись доменные гранулированные шлаки предприятий ПАО «Северсталь» (г. Череповец) и ПАО НЛМК (г. Липецк). Выбор данных материалов обусловлен высоким содержанием стеклофазы, которая может проявлять высокую гидравлическую активность при переводе в дисперсное состояние, взаимодействии со щелочными компонентами или портландцементом. Химический состав и фазовый анализ рассматриваемых шлаков представлены в работе [16]. Гранулированные шлаки, рассматриваемые в данной работе, имеют близкие показатели исходного гранулометрического состава. Размерные показатели образцов показаны в табл. 2.

Показатели рассматриваемых шлаков, являющиеся ключевыми для сыпучих материалов, имеют близкие значения, что дает возможность предположить схожий характер разрушения при помоле (табл. 3).

Таблица 2. Исходные гранулометрические составы шлаков

Образцы шлака	Полные остатки, мас. %, на ситах с размером ячейки, мм				
	10	5	1	0,5	менее 0,5
ПАО «Северсталь»	0	0,9	50,7	38,9	9,5
ПАО НЛМК	0	0,5	50,5	37,4	11,6

Таблица 3. Физические свойства шлаков

Образцы	Влажность, %	Насыпная плотность, кг/м³	Угол естественного откоса, град	Истинная плотность, г/см³
ПАО «Северсталь»	0,5	1098	40	2,9
ПАО НЛМК	1,9	1056	40	2,9

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ВЯЖУЩИХ

Одностадийное получение тонкодисперсных вяжущих материалов является энергозатратным и длительным процессом, который сопровождается существенным намолом, обусловленным истиранием рабочих тел и поверхностей мельниц. Такой процесс приводит к внесению в состав материала железосодержащей фракции, что может отразиться на гидравлической активности вяжущего. Для обеспечения рациональных энергозатрат и сохранения ключевых свойств материала был предложен двухстадийный метод, состоящий из предварительного помола доменного гранулированного шлака и последующей воздушной классификации. Предложенное решение позволяет получать разные фракции исследуемого материала, не внося в его состав значительного количества примесных компонентов.

Для помола гранулированного доменного шлака использован вихревой электромагнитный гомогенизатор (ВЭГ, АВС, аппарат вихревого слоя). Использование данного прибора обусловлено высокой удельной мощностью, подводимой к единице объема, а также энергоэффективностью. Принцип работы аппарата АВС описан в работе [16].

Для воздушной классификации предварительно молотого шлака была использована установка, разработанная на предприятии «Крона-СМ». Принцип работы данной установки основан на использовании воздушного потока для доставки наиболее дисперсных частиц в циклон. Для предотвращения слеживания молотого шлака продуваемый воздушным потоком рабочий объем (камера псевдоожинения — КПО) установлен на вибростол, также в объем камеры добавлены крупные частицы карбида кремния, которые, перемещаясь, диспергируют агломераты шлака (рис. 1).

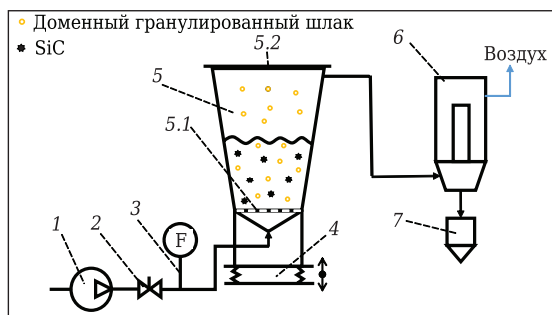


Рис. 1. Установка для воздушной классификации доменного гранулированного шлака: 1 — компрессор; 2 — вентиль регулировки воздуха; 3 — прибор измерения расхода воздуха; 4 — вибростол; 5 — КПО; 5.1 — решетка воздухо-распределительная; 5.2 — крышка; 6 — фильтр рукавный; 7 — бункер деловой фракции

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

Получение образцов проходило в 2 этапа. На первом этапе производили предварительной помол доменных гранулированных шлаков. Для проведения помола 100 г доменного гранулированного шлака использовали 250 г размольных тел. Время помола шлаков в ВЭГ-80 составляло 5, 10 и 15 мин, поэтому условными обозначениями для шлаков ПАО «Северсталь» (Ч) и ПАО НЛМК (Л) были приняты Ч5, Ч10, Ч15 и Л5, Л10, Л15 соответственно.

Далее образцы подвергали воздушной классификации, в ходе чего были получены три фракции материала — наиболее крупная, оставшаяся в КПО, средняя, находящаяся в трубопро-

водах установки, и дисперсная фракция, которая собиралась в бункере.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Определение удельной поверхности проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Nova 1200e. Перед процессом измерения исследуемые пробы предварительно дегазировали для удаления адсорбированных паров и газов при 200 °С в течение 2 ч.

Микроструктуры полученных образцов исследовали методом электронной сканирующей микроскопии на микроскопе Tescan Vega 3. При исследовании порошковую пробу крепили на предметном столике с применением двухстороннего углеродного скотча.

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

Гранулометрический состав исследовали методом лазерной дифракции на приборе FRITSCH Analysette 22 NanoTec. Порошковую пробу объемом 1 см³ диспергировали в 150 мл воды. Для гомогенного распределения частиц по объему пробы проводили ультразвуковую обработку мощностью 200 Вт в течение 10 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследования были получены образцы молотых шлаков при разном времени

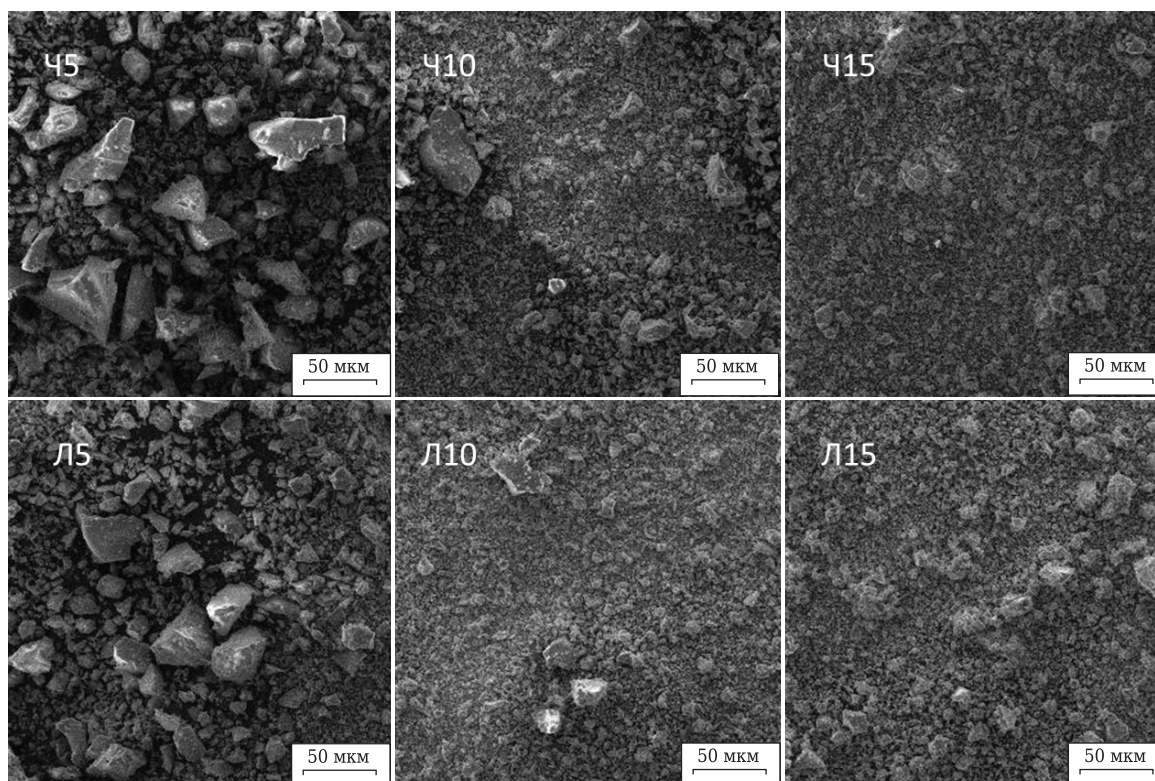


Рис. 2. Микрофотографии образцов шлаков

работы ВЭГ-80. Установлено, что все образцы полидисперсны и состоят из частиц оскользящей формы, образовавшихся в ходе помола (рис. 2). В образцах Ч5 и Л5 присутствует значительное количество частиц размером 40–50 мкм. При увеличении времени помола частицы, размер которых превышает 30 мкм, практически полностью разрушаются, материал визуально становится более однородным, а дальнейшее увеличение продолжительности помола не оказывает существенного влияния на размер частиц.

Результаты исследования гранулометрического состава методом лазерной дифракции коррелируют с данными сканирующей электронной микроскопии. Наиболее значительные изменения профиля распределения частиц по размерам для обоих типов шлаков отмечаются при увеличении времени помола от 5 до 10 мин (рис. 3).

При увеличении времени помола от 5 до 10 мин происходит существенное изменение среднего размера частиц от 15 до 9 мкм для шлака ПАО «Северсталь» и от 16 до 8 мкм для шлака ПАО НЛМК (табл. 4).

Вторым этапом исследования была воздушная классификация предварительно молотых шлаков. Показано, что изменение времени помола от 5 до 10 мин позволяет увеличить долю наиболее дисперсной фракции, которая накапливается в бункере классификатора, от 9–12 до 34–38 %, однако дальнейшее увеличение

времени помола не приводит к существенному изменению доли мелкой фракции (табл. 5).

Проведение воздушной классификации позволяет эффективно разделять предварительно молотые шлаки на три фракции, существенно отличающиеся друг от друга (рис. 4). Наиболее крупная фракция материала остается в КПО, при этом отмечается различие в морфологии поверхности и крупности частиц, полученных при времени помола 5 и 15 мин для обоих типов шлаков.

Таблица 4. Гранулометрический состав образцов

Образец	Средний размер частиц, мкм	Доля частиц размером более 16 мкм, %
Ч5	15	40
Ч10	9	20
Ч15	6	8
Л5	16	55
Л10	8	10
Л15	7	8

Таблица 5. Сравнение массовых долей получаемых фракций

Образец	Массовая доля частиц, %			Общее количество
	бункер	воздухопровод	КПО	
Л5	12,45	12,10	73,65	98,20
Л10	38,34	37,33	22,48	98,15
Л15	35,53	37,68	26,11	99,32
Ч5	9,90	10,15	78,60	98,65
Ч10	34,75	35,39	26,33	96,48
Ч15	40,19	39,24	20,15	99,58

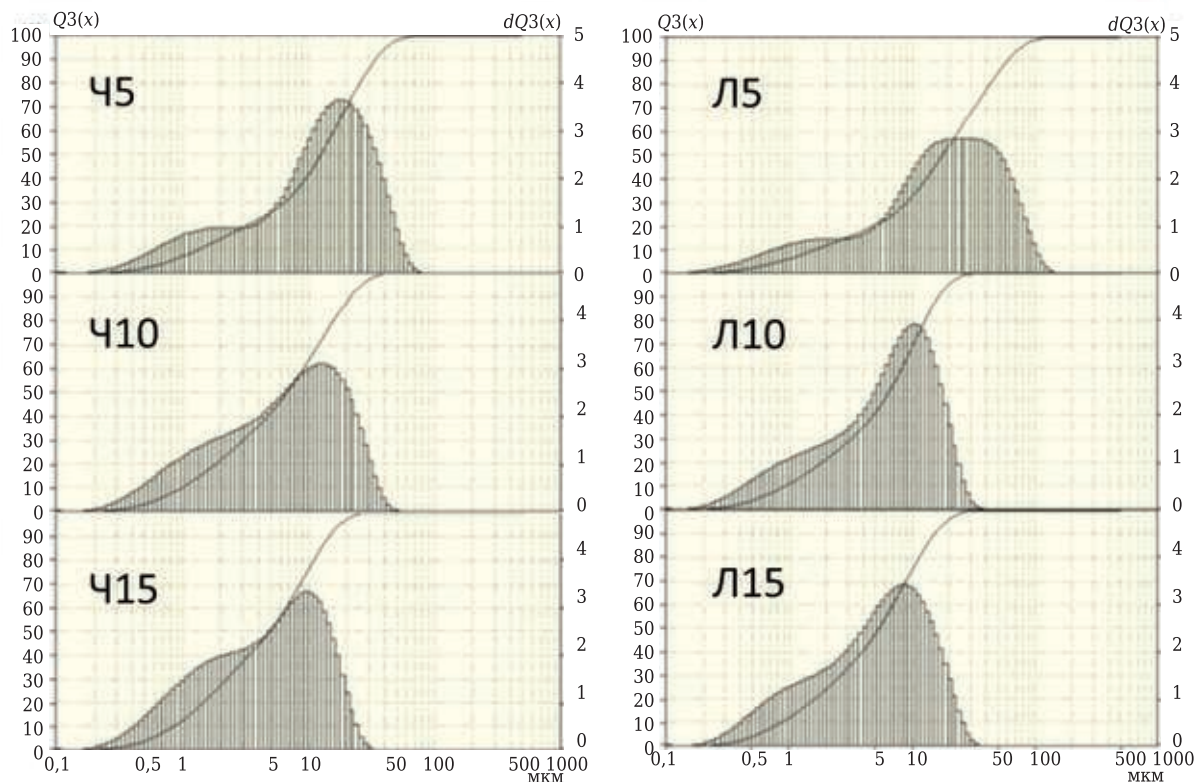


Рис. 3. Гистограммы распределения частиц образцов шлаков по размерам

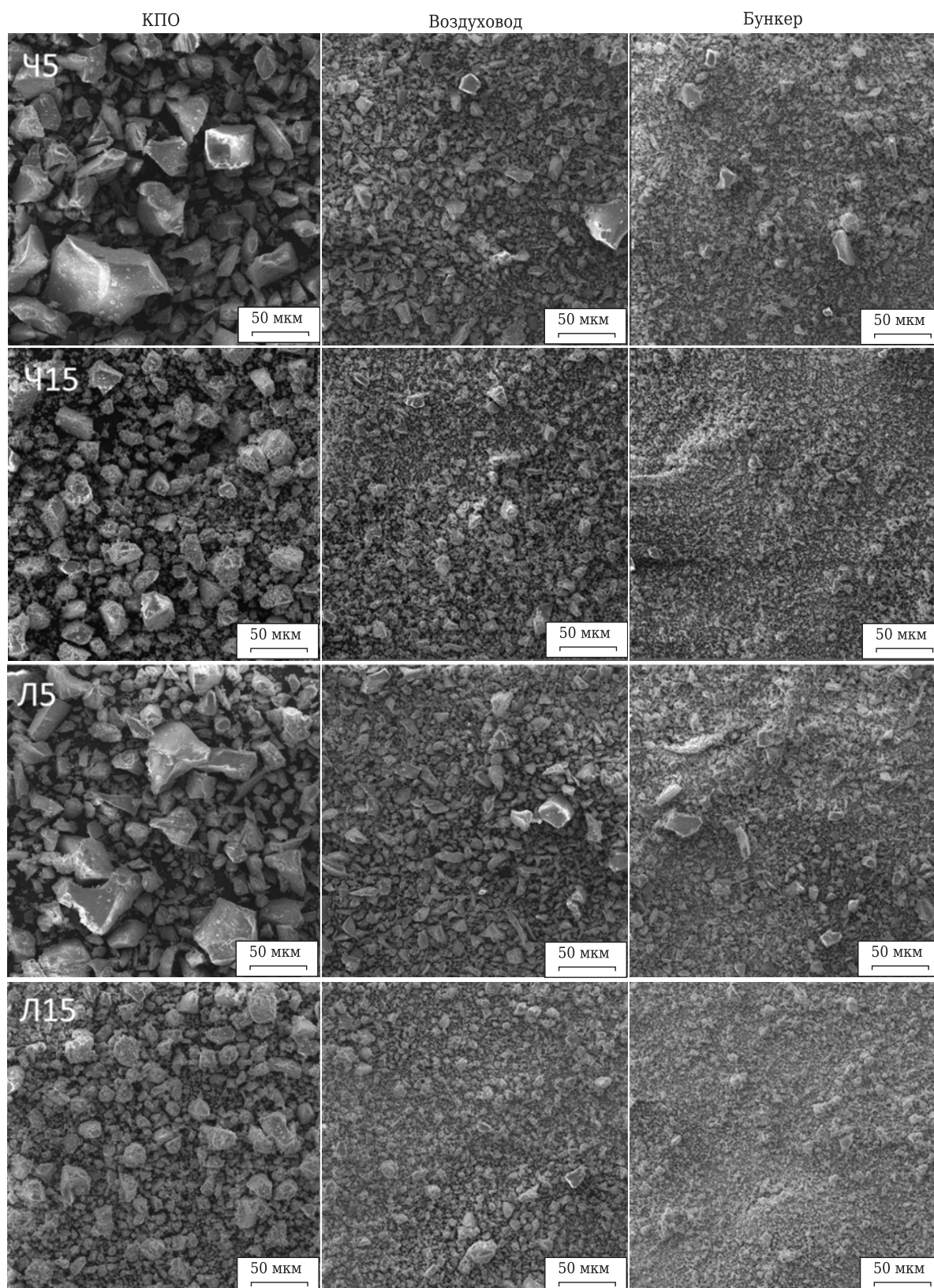


Рис. 4. Микрофотографии разных фракций материала образцов Ч5, Ч15, Л5 и Л15

Фракция, собираемая с воздухопроводов классификатора, представляет собой смесь дисперсных частиц с небольшим содержанием включений

размером 20–30 мкм. Материал, накапливающийся в бункере, представляет собой частицы размером преимущественно не более 20 мкм.

Наиболее дисперсные фракции для образцов Ч5 и Ч15 имеют значительные отличия, выражающиеся в присутствии на микрофотографиях крупных частиц, размер которых превышает 10 мкм.

Установлено, что увеличение времени помола от 5 до 15 мин приводит к смещению максимума распределения в сторону меньших размеров фракции, собираемой в бункере, от 10 до 2 мкм для образцов на основе шлака ПАО «Северсталь» (рис. 5).

При исследовании классифицированных образцов на основе шлака ПАО НЛМК была установлена зависимость смещения максимума распределения для наиболее мелкой фракции от 10 до 6 мкм при увеличении времени предварительного помола от 5 до 15 мин.

В составе материала, оставшегося в КПО, присутствует значительное количество частиц с размером менее 10 мкм. Наличие данных ча-

стиц подтверждается для двух рассматриваемых шлаков. Их присутствие может быть объяснено электростатическими силами притяжения, которые не позволяют мелким частицам двигаться в сторону бункера с потоком воздуха.

Установлено уменьшение среднего размера частиц различных фракций с увеличением времени обработки шлаков с применением ВЭГ-80 (табл. 6).

Таблица 6. Средний размер частиц классифицированных образцов

Образец	Средний размер частиц, мкм		
	КПО	воздухопровод	бункер
Л5	30,6	8,9	5,9
Л10	28,4	8,3	5,7
Л15	18,5	6,9	4,8
Ч5	23,5	7,8	5,1
Ч10	22,2	7,1	4,6
Ч15	17,9	8,0	4,6

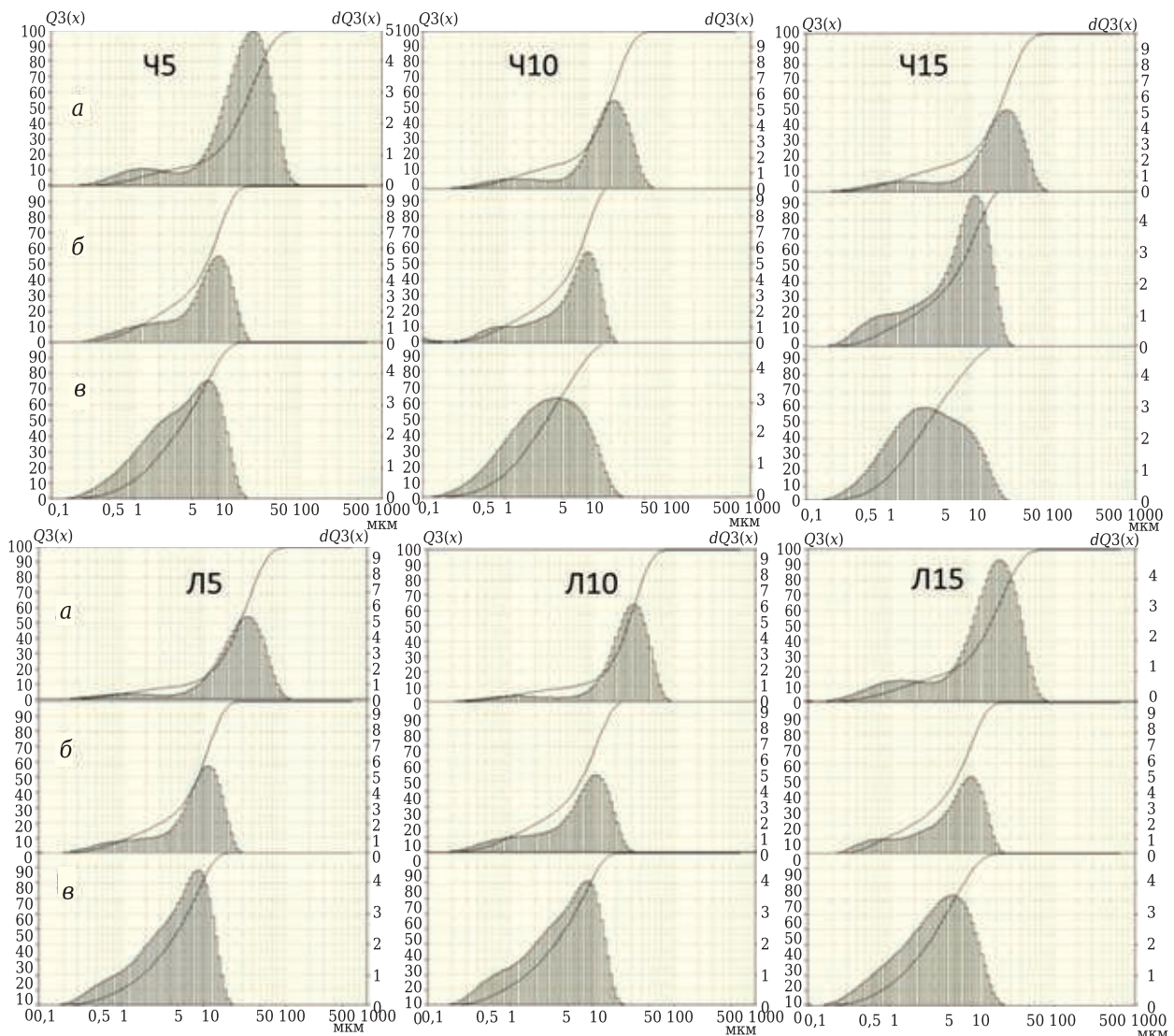


Рис. 5. Гистограммы распределения частиц по размерам образцов шлака: а — остаток КПО; б — воздухопровод; в — бункер

Таблица 7. Гранулометрический состав образцов после классификации

Образец	Место отбора	Количество частиц, об. %, диаметром, мкм						Удельная поверхность, м²/г
		< 2	< 6	< 9,5	< 16	< 20	< 24	
Л15	Бункер	22	58	80	99	100	100	3,0
	Воздухопровод	15	32	55	90	95	100	2,3
	КПО	7	9	12	22	25	45	0,9
Л10	Бункер	22	58	80	99	100	100	3,4
	Воздухопровод	18	40	60	90	99	100	2,6
	КПО	8	10	12	24	32	45	1,0
Л15	Бункер	30	68	89	99	100	100	3,9
	Воздухопровод	22	48	70	95	99	100	3,0
	КПО	12	22	28	48	68	74	1,6
Ч5	Бункер	22	65	85	99	100	100	3,5
	Воздухопровод	20	42	64	92	99	100	2,5
	КПО	8	12	20	38	48	60	1,1
Ч10	Бункер	34	72	89	99	100	100	4,1
	Воздухопровод	20	44	64	89	99	100	3,1
	КПО	12	18	25	50	62	74	1,5
Ч15	Бункер	38	72	89	99	100	100	4,5
	Воздухопровод	20	44	64	89	99	100	2,8
	КПО	12	18	24	38	50	62	1,5

Таблица 8. Элементный состав различных фракций

Элемент	Содержание, ат. %	
	КПО	фильтр
O	60,1	61,1
Na	0,4	0,3
Mg	5,8	5,4
Al	4,1	3,8
Si	11,8	11,0
S	0,5	0,5
K	0,2	0,2
Ca	16,2	17,3
Ti	0,4	0,3
Fe	0,2	–

При обработке исходного материала в течение 10–15 мин и воздушной классификации удается получить материал, в котором доля частиц с размером менее 9,5 мкм составляет 89 % (табл. 7).

На примере материала, полученного с применением шлака ПАО «Северсталь», был проведен элементный анализ фракций, извлеченных с КПО и из бункера (табл. 8). Установлено,

что рассматриваемые составляющие имеют сопоставимый элементный состав.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность получения импортозамещающих тонкодисперсных вяжущих материалов на основе доменных гранулированных шлаков. Установлено, что применение обработки шлака в ВЭГ-80 с последующей классификацией позволяет получить материал со средним размером частиц не более 10 мкм, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к микроцементам. Проведенные исследования гранулометрического состава показывают пригодность данной технологии для получения тонкодисперсных вяжущих материалов. Время обработки доменного гранулированного шлака оказывает принципиальное влияние на долю годной фракции, которая может быть получена при классификации.

Библиографический список

1. **Алоян, Р. М.** Использование отходов теплоэнергетической промышленности Дальнего Востока в технологии строительных материалов: уч. пособие / Р. М. Алоян, С. В. Федосов, Л. А. Опарина, Н. И. Ярмолинская. — Хабаровск: изд-во Хабар. гос. техн. ун-та, 2000. — 96 с.
2. **Ступаченко, П. П.** Строительные материалы из отходов промышленности Дальнего Востока / П. П. Ступаченко. — Владивосток, 1988. — 173 с.
3. **Turner, L. K.** Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: a comparison between geopolymer and OPC cement concrete / L. K. Turner, F. G. Collins // Constr. Build. Mater. — 2013. — Vol. 25. — P. 125–130.
4. **Kajaste, R.** Cement industry greenhouse gas emissions — management options and abatement cost / R. Kajaste, M. Hurme // Journal of Cleaner Production. — 2016. — Vol. 112. — P. 4041–4052.
5. **Humbert, P.** Clinker-free CO₂ cured steel slag based binder: optimal conditions and potential applications / P.

Humbert, J. Castro-Gomes, H. Savastano // Constr. Build. Mater. — 2019. — Vol. 210. — P. 413–421.

6. **Wang, S.-D.** Hydration products of alkali activated slag cement / S.-D. Wang, K. Scrivener // Cement and Concrete Research. — 1995. — Vol. 25. — P. 561–571.

7. **Puertas, F.** A model for the C–A–S–H gel formed in alkali-activated slag cements / F. Puertas, M. Palacios, H. Manzano // J. Eur. Ceram. Soc. — 2011. — Vol. 31. — P. 2043–2056.

8. **Yan, X.** Evaluation of sulfate resistance of slag contained concrete under steam curing / X. Yan, L. Jiang, M. Guo // Const. Build. Mat. — 2019. — Vol. 195. — P. 231–237.

9. **Gruyaert, E.** Investigation of the influence of blast-furnace slag on the resistance of concrete against organic acid or sulphate attack by means of accelerated degradation tests / E. Gruyaert, P. Van den Heede, M. Maes // Cement and Concrete Research. — 2012. — Vol. 42, № 1. — P. 173–185.

10. **Zhu, H.** Insights to the sulfate resistance and microstructures of alkali-activated metakaolin/slag pastes / H. Zhu, G. Liang, H. Li // *Applied Clay Science*. — 2021. — Vol. 202.

11. **Rashad, A.** Behavior of alkali-activated slag pastes blended with waste rubber powder under the effect of freeze/thaw cycles and severe sulfate attack / A. Rashad, D. Sadek // *Const. and Build. Mat.* — 2020. — Vol. 265. — Article № 120716.

12. **Liu, Y.** Preparation of sustainable and green cement-based composite binders with high-volume steel slag powder and ultrafine blast furnace slag powder / Y. Liu, Z. Zhang, G. Hou // *Journal of Cleaner Production*. — 2020. — Article № 125133.

13. **Celik, I.** The effects of particle size distribution and surface area upon cement strength development / I. Celik // *Powder Technology*. — 2009. — Vol. 188, № 3. — P. 272–276.

14. **Панченко, А. И.** Особо тонкодисперсное минеральное вяжущее «Микродур»: свойства, технология

и перспективы использования / А. И. Панченко, И. Я. Харченко // *Строительные материалы*. — 2005. — № 10. — С. 76–78.

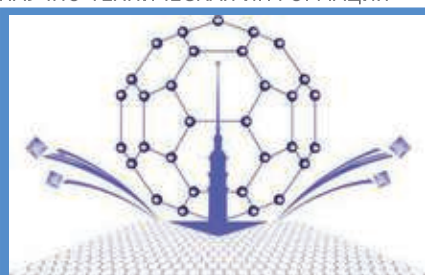
15. **Wang, K.** Effects of curing temperature and NaOH addition on hydration and strength development of clinker-free CKD-fly ash binders / K. Wang, S. Shah, A. Mishulovich // *Cement and Concrete Research*. — 2004. — Vol. 34, № 2. — P. 299–309.

16. **Хайдаров, Б. Б.** Исследование минеральных гидравлических вяжущих на основе системы шлак – цемент, полученных с применением вихревой электромагнитной гомогенизации / Б. Б. Хайдаров, Д. С. Суворов, Д. В. Лысов [и др.] // *Новые огнеупоры*. — 2021. — № 2. — С. 45–50. ■

Получено 02.02.21

© Б. Б. Хайдаров, Д. С. Суворов, Д. В. Лысов, А. К. Абрамов, Г. Г. Лучникова, Т. Б. Хайдаров, Д. В. Кузнецов, А. В. Бычков, И. Н. Бурмистров, С. Л. Мамулат, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



15-я международная конференция «Advanced Carbon NanoStructures 2021» (ACNS'2021)

28.06.2021–02.07.2021
Санкт-Петербург, Россия

Организаторы:

Институт Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
Национальный исследовательский центр
«Курчатовский институт», Москва, Россия
Петербургский институт ядерной физики
имени Б. П. Константинова, Россия
Санкт-Петербургский государственный
технологический институт
(технический университет), Россия

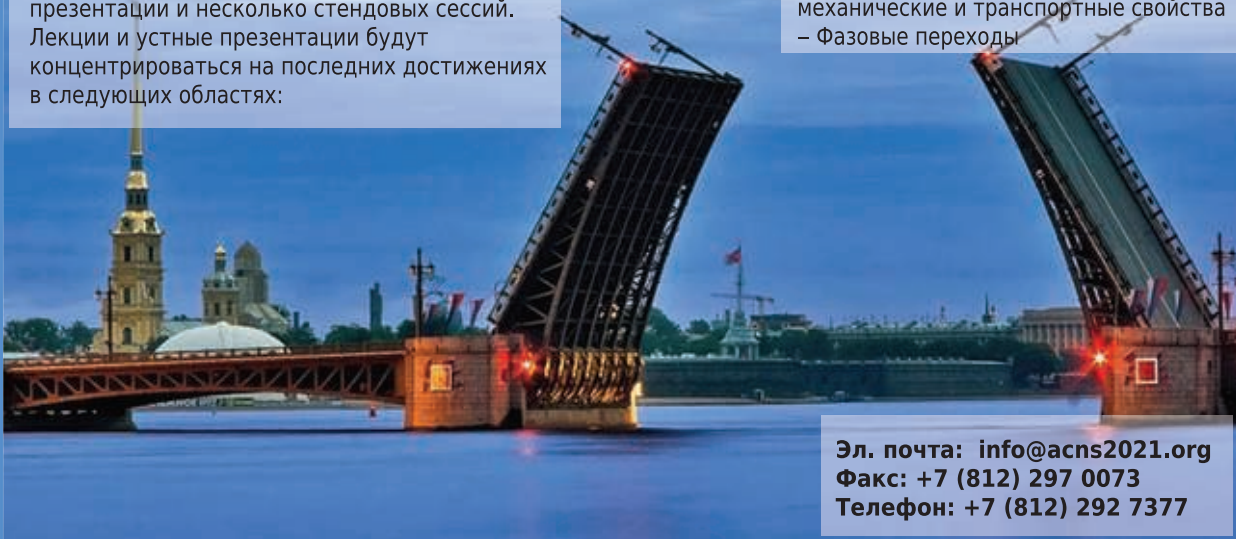
Программа традиционно будет включать лекции приглашенных спикеров, устные презентации и несколько стендовых сессий. Лекции и устные презентации будут концентрироваться на последних достижениях в следующих областях:

Материалы:

- * Фуллерены
- * Углеродные нанотрубки
- * Графен
- * Наноалмазные частицы
- * Линейные атомы углерода
- * Углерод на основе карбида
- * Композиты на основе нанокремнекислот

Явления:

- Синтез
- Электронные, магнитные, оптические, механические и транспортные свойства
- Фазовые переходы



Эл. почта: info@acns2021.org
Факс: +7 (812) 297 0073
Телефон: +7 (812) 292 7377