

УДК 666.943.1

Тип статьи: научная статья

ГРНТИ 67.09.51

Научная специальность ВАК: 2.1.05 Строительные материалы и изделия (технические науки)

EDN xymhyu

DOI 10.62980/2076-0655-2025-128-138

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ДОМЕННОГО ГРАНУЛИРОВАННОГО ШЛАКА И ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗ НЕГО ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТА ТИПА ЦЕМ III

Качко М. С., Хохряков О. В., Хозин В. Г.

Казанский Государственный Архитектурно-Строительный Университет, г. Казань, Республика Татарстан

АННОТАЦИЯ

Работа посвящена оценке эффективности доменного гранулированного шлака Череповецкого Металлургического Комбината («ЧерМК») и возможности получения из него шлакопортландцемента типа ЦЕМ III. Определен химико-минералогический состав и физико-технические свойства шлака «ЧерМК». Показано, что шлак соответствует требованиям ГОСТ 3476-2019 «Шлаки доменные и электротермофосфорные гранулированные для производства цементов», и поэтому может быть использован в качестве добавки для производства шлакопортландцемента (тип ЦЕМ III). Изучено влияние содержания доменного шлака «ЧерМК» на активность по прочности шлакопортландцемента типа ЦЕМ III. Показано, что шлак в количестве 15-20 % обеспечивает наибольший рост активности ЦЕМ III, а при 25-30 % достигается марочная прочность сопоставимая с прочностью портландцемента ЦЕМ I 52,5. Для получения шлакопортландцемента типа ЦЕМ III/A с классом по прочности 32,5 и при водоцементном отношении 0,5 содержание шлака «ЧерМК» не превышает 60 %.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: доменный гранулированный шлак, шлакопортландцемент, размолоспособность, активность по прочности.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Качко М.С., Хохряков О.В., Хозин В.Г. Оценка эффективности доменного гранулированного шлака и возможности получения из него шлакопортландцемента типа ЦЕМ III // Техника и технология силикатов. – 2025. – Т. 32, № 2. – С. 128-138. DOI 10.62980/2076-0655-2025-128-138, EDN xymhyu

Type of article - scientific article

OECD 2.05 Materials engineering

QH MATERIALS SCIENCE, COMPOSITES

EDN xymhyu

DOI 10.62980/2076-0655-2025-128-138

ASSESSMENT OF THE EFFICIENCY OF BLAST-FURNACE GRANULAR SLAG AND THE POSSIBILITY OF OBTAINING FROM IT PORTLAND SLAG CEMENT OF TYPE CEM III

Kachko M. S., Khokhryakov O. V., Khozin V. G.

Kazan State University of Architecture and Civil Engineering, Kazan, Republic of Tatarstan

ABSTRACT

The work is devoted to the assessment of the efficiency of blast-furnace granulated slag from the Cherepovets Metallurgical Plant (CherMK) and the possibility of obtaining slag Portland cement of the CEM III type from it. The chemical and mineralogical composition and physical and technical properties of the CherMK slag have been determined. It has been shown that the slag meets the requirements of GOST 3476-2019 "Blast furnace and granulated electrothermophosphorus slags for cement production" and can therefore be used as an additive for the production of slag Portland cement (type CEM III). The influence of the content of blast furnace slag "CherMK" on the strength activity of slag Portland cement type CEM III was studied. It has been shown that slag in an amount of 15-20% provides the greatest increase in the activity of CEM III, and at 25-30%, grade strength comparable to the strength of Portland cement CEM I 52.5 is achieved. To obtain slag Portland cement of type CEM III/A with a strength class of 32.5 and a water-cement ratio of 0.5, the content of CherMK slag does not exceed 60%.

KEY WORDS: blast furnace granulated slag, slag Portland cement, grindability, strength activity.

FOR CITATION: Kachko M. S. 1, Khokhryakov O. V. 1, Khozin V. G. Assessment of the efficiency of blast-furnace granular slag and the possibility of obtaining from it Portland slag cement of type CEM III // Technique and technology of silicates. – 2025. – Vol. – 32, No-2. – Pp. 128 –138. DOI 10.62980/2076-0655-2025-128-138, EDN xymhyu

ВВЕДЕНИЕ

Современная тенденция производства общестроительных цементов, как в России, так и за рубежом нацелена на существенное расширение разновидностей минеральных добавок и их допустимого содержания. Для цементов группы ЦЕМ III содержание доменных и электротермофосфорных шлаков увеличено до 95 %, т.е. в составе цемента количество клинкерной части не превышает 5 %. Подобная мировая тенденция связана с ущербностью технологии производства общестроительного портландцемента. Известно, что при получении его клинкера выделяются значительные объемы углекислого газа (порядка 900 кг на 1 тонну клинкера), вследствие разложения карбоната кальция и сжигания топлива. При этом суммарная доля выделяемого углекислого газа при производстве портландцемента составляет 7-8 % от всего объема т.н. парниковых газов, которые, как известно, весьма негативно отражаются на состоянии атмосферы Земли, вызывая её потепление [1-2].

Помимо этого, производство цементного клинкера сопровождается высоким расходом условного топлива на обжиг (215 кг/т), существенными затратами электроэнергии (119 кВт*час/на тонну «чистого» ПЦ500Д0) и огромными объемами карьерных выработок известняка и глины (на 1 т ПЦ требуется от 1,5 до 2,4 т нерудного сырья).

Всё это определяет главную экологическую проблему, стоящую перед мировой цементной промышленностью и строительством, заключающуюся в снижении клинкероёмкости производимых цементов и бетонов на их основе [3-9].

Вторая по значимости экологическая проблема – крупнотоннажные отвалы металлургических производств и теплоэлектроцентралей, негативно влияющие на окружающую среду и жизнедеятельность человека. Например, сегодня в России действует свыше 100 производителей черных металлов и 170 ТЭЦ, которые работают на угольном топливе и имеют колоссальные залежи золошлакоотвалов. Общее накопление этих отходов достигает порядка 1,5 млрд. тонн. При этом утилизируется и применяется всего 1,5-2,1 млн. тонн их годового выхода.

В связи с вышесказанным **целью работы** является оценка эффективности доменного гранулированного шлака Череповецкого Металлургического Комбината для получения с его применением гидравлического вяжущего.

Для реализации поставленной цели необходимо определить химический и минералогический составы доменного гранулированного шлака, его физико-технические свойства, критерии размолоспособности, оптимизировать содержание доменного гранулированного шлака для цементов класса ЦЕМ III/A 32Н и определить влияние гипсового камня на активность по прочности шлакопортландцемента.

Методы и материалы

В работе были использованы следующие материалы:

1. Доменный гранулированный шлак «ЧерМК» (ДГШ ЧерМК) Череповецкого Металлургического Комбината

INTRODUCTION

The modern trend in the production of general construction cements, both in Russia and abroad, is aimed at significantly expanding the variety of mineral additives and their permissible content. For cements of the CEM III group, the content of blast furnace and electrothermophosphorus slags is increased to 95%, i.e. the amount of clinker in the cement composition does not exceed 5%. This global trend is associated with the inadequacy of the technology for producing general construction Portland cement. It is known that during the production of clinker, significant volumes of carbon dioxide are released (about 900 kg per 1 ton of clinker), due to the decomposition of calcium carbonate and fuel combustion. At the same time, the total share of carbon dioxide emitted during the production of Portland cement is 7-8% of the total volume of so-called greenhouse gases, which, as is known, have a very negative impact on the state of the Earth's atmosphere, causing its warming [1-2].

In addition, the production of cement clinker is accompanied by high consumption of conventional fuel for firing (215 kg/t), significant energy costs (119 kW*h/t of "clean" PC500D0) and huge volumes of quarry workings of limestone and clay (1.5 to 2.4 tons of non-metallic raw materials are required for 1 t of PC).

All this defines the main environmental problem facing the global cement industry and construction, which consists of reducing the clinker capacity of produced cements and concretes based on them [3-9].

The second most significant environmental problem is large-tonnage waste dumps from metallurgical production facilities and thermal power plants, which negatively impact the environment and human life. For example, today in Russia there are over 100 producers of ferrous metals and 170 thermal power plants that operate on coal fuel and have colossal deposits of ash dumps. The total accumulation of this waste reaches approximately 1.5 billion tons. At the same time, only 1.5-2.1 million tons of their annual output are utilized and used.

In connection with the above, the aim of the work is to evaluate the efficiency of blast furnace granulated slag of the Cherepovets Metallurgical Plant for obtaining a hydraulic binder using it.

To achieve the set goal, it is necessary to determine the chemical and mineralogical composition of blast furnace granulated slag, its physical and technical properties, grindability criteria, optimize the content of blast furnace granulated slag for cements of class CEM III/A 32N and determine the effect of gypsum stone on the strength activity of slag portland cement.

Methods and materials

The following materials were used in the work:

1. Blast furnace granulated slag "CherMK" (DGSh CherMK) of the Cherepovets Metallurgical Plant of the Yakovlevskoye deposit, produced by PAO Severstal;
2. Portland cement CEM I 52.5N produced by JSC Mor-dovcement, complying with GOST 31108-2020;
3. Gypsum rock produced by Ergach LLC (Perm Krai, Kungursky District), which was a ground powdery white

Яковлевского месторождения, производимый ПАО «Северсталь»;

2. Портландцемент ЦЕМ I 52,5Н производства АО «Мордовцемент», соответствующий ГОСТ 31108-2020;

3. Гипсовый камень производства ООО «Ергач» (Пермский край, Кунгурский район), который представлял собой молотый порошкообразный материал белого цвета со следующими физико-техническими свойствами: влажность по массе 0,1 %, насыпная плотность $1,08 \pm 0,01$ г/см³, остаток на сите 0,2 мм – 9 %, удельная поверхность 3270 см²/г.

Оценку свойств материалов осуществляли следующими методами:

1. Химико-минералогический состав шлака определяли в Аналитико-технологическом сертификационном испытательном центре при АО «Центральный научно-исследовательский институт геологии нерудных ископаемых» (РТ, г. Казань). Для этого были использованы спектрометр OPTIMA 4300 DV и спектрофотометр КФК-3-01.

2. Удельную поверхность ($S_{уд}$) по методу Козеини-Кармана, основанного на воздухопроницаемости и пористости уплотненного слоя порошка (ГОСТ 310.2-76);

3. Истинную и насыпную плотность, пустотность, влажность, определяли в соответствии с ГОСТ 8735-88;

4. Влажность шлака и содержание в нём камневидных частиц – по ГОСТ 3476-2019;

5. Физико-механические свойства портландцемента (нормальная густота, равномерность изменения объема, активность по прочности и др.) – по ГОСТ 30744-2001;

6. Коэффициент качества при содержании оксида магния более 10 % рассчитывали по следующей формуле:

$$K = \frac{\%CaO + \%Al_2O_3 + 10}{\%SiO_2 + \%TiO_2 + \%MgO - 10} \quad (1)$$

Для количественной оценки эффективности помола введены следующие параметры:

- коэффициент размолоспособности, м²/мин:

$$KP = (S_2 - S_1) \cdot m / \Delta\tau \quad (2)$$

где: S_1 – удельная поверхность в начальное время τ_1 ;

S_2 – удельная поверхность через определенное время помола τ_2 ;

$\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$ (мин);

m – масса измельчаемого материала, кг

- удельные энергозатраты ($\mathcal{E}$, кВт · час/м²) на прирост единицы удельной поверхности (м²/кг):

$$\mathcal{E} = N \cdot \Delta\tau / (m \cdot \Delta S) \quad (3)$$

где: N – мощность электродвигателя мельницы, кВт;

$\Delta\tau$ – время помола (час);

ΔS – прирост удельной поверхности (м²/кг) за время помола $\Delta\tau$ (час).

8. Модуль основности рассчитывали по формуле:

$$M_o = (CaO + MgO) / (SiO_2 + Al_2O_3) \quad (4)$$

material with the following physical and technical properties: moisture content by weight 0.1%, bulk density 1.08 ± 0.01 g/cm³, residue on a 0.2 mm sieve – 9%, specific surface area 3270 cm²/g.

The properties of materials were assessed using the following methods:

1. The chemical and mineralogical composition of the slag was determined at the Analytical and Technological Certification Testing Center at JSC Central Research Institute of Geology of Non-Metallic Fossils (Republic of Tatarstan, Kazan). For this purpose, the OPTIMA 4300 DV spectrometer and the KFK-3-01 spectrophotometer were used.

2. Specific surface area (S_{sp}) according to the Kozeini-Karman method, based on the air permeability and porosity of the compacted powder layer (GOST 310.2-76);

3. True and bulk density, voidage, and moisture content were determined in accordance with GOST 8735-88;

4. Slag moisture content and the content of stone-like particles in it – according to GOST 3476-2019;

5. Physical and mechanical properties of Portland cement (normal density, uniformity of volume change, strength activity, etc.) – according to GOST 30744-2001;

6. The quality factor for magnesium oxide content over 10% was calculated using the following formula:

To quantitatively evaluate the grinding efficiency, the following parameters were introduced:

- grinding capacity coefficient, м²/min:

Where:

S_1 – specific surface area at the initial time τ_1 ;

S_2 – specific surface area after a certain grinding time τ_2 ;

$\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$ (min);

m – mass of crushed material, kg

- specific energy consumption ($\mathcal{E}$, kW · h/m²) per unit increase in specific surface area (м²/kg):

Where:

N – mill electric motor power, kW;

$\Delta\tau$ – grinding time (hour);

ΔS – increase in specific surface area (м²/kg) during grinding time $\Delta\tau$ (hours).

8. The basicity modulus was calculated using the formula:

9. Модуль активности рассчитывали по формуле:

$$M_a = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \quad (5)$$

10. Активность по прочности при изгибе и сжатии растворных образцов – по ГОСТ 30744-2001;

Результаты и обсуждения

На первом этапе работы был определен химико-минералогический состав доменного гранулированного шлака «ЧерМК». Химический состав шлака представлен в табл. 1.

В соответствии с требованиями ГОСТ 3476-2019 для шлака, применяемого в качестве добавки при производстве цемента, была определена сортность (табл. 2).

9. The activity module was calculated using the formula:

$$(5)$$

10. Activity in terms of flexural and compressive strength of mortar samples – according to GOST 30744-2001;

Results and discussions

At the first stage of the work, the chemical and mineralogical composition of the granulated blast furnace slag from CherMK was determined. The chemical composition of the slag is presented in Table 1.

In accordance with the requirements of GOST 3476-2019, the grade was determined for slag used as an additive in cement production (Table 2).

ТАБЛИЦА 1 ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ДОМЕННОГО ГРАНУЛИРОВАННОГО ШЛАКА ЧерМК
Table 1 Chemical composition of blast-furnace granulated slag of CherMK

Наименование материала Name of material	Массовая доля, % на абсолютно сухую навеску Mass fraction, % on absolutely dry sample											
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	ппп
ДГШ ЧерМК BLAST-FURNACE GRANULATED SLAG OF CHERMK	39,89	1,96	10,20	0,71	0,37	35,37	10,07	0,29	0,45	0,08	2,08	<0,10

ТАБЛИЦА 2 СОРТНОСТЬ ШЛАКА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА
Table 2 Grade of slag depending on chemical composition

№ п/п	Наименование показателя Name of the indicator	Норма для сортов по ГОСТ 3476-2019 Standard for grades according to GOST 3476-2019			Фактические данные Factual data
		1	2	3	
1	Коэффициент качества, не менее Quality factor, not less than	1,65	1,45	1,2	1,33
2	Содержание оксида алюминия, %, не менее Aluminum oxide content, %, not less than	8	7,5	не нормируется not standardized	10,2
3	Содержание оксида магния, %, не более Magnesium oxide content, %, not more than	15			10,07
4	Содержание диоксида титана, %, не более Titanium dioxide content, %, not more than	4			1,96
5	Содержание оксида марганца, не более Manganese oxide content, not more than	2	3	4	0,37
6	Содержание иона хлора, не более Chlorine ion content, not more than	0,1			нет по
7	Модуль основности Basicity module	-			0,91
8	Модуль активности Activity module	-			0,26

Как следует из табл. 2, расчетный коэффициент качества, по которому на основании химического состава оценивают гидравлическую активность, составил 1,33. В связи с этим доменный шлак относится к третьему сорту. По модулю основности шлак относится к кислым материалам ($M_o < 1$), по модулю активности – к активным ($M_a > 0,25$).

Исследование образцов шлака методом рентгенографического фазового анализа при нормальных условиях (рис. 1 и рис. 2) показало, что он состоит из аморфного вещества с незначительной примесью кварца. Кристаллическая фаза не идентифицируется. В образце не обнаружено содержание металлического железа.

As follows from Table 2, the calculated quality factor was 1.33, by which hydraulic activity is assessed based on the chemical composition. In this regard, blast furnace slag is classified as third grade. According to the basicity modulus, slag is classified as an acidic material ($M_o < 1$), and according to the activity modulus, it is classified as an active material ($M_a > 0,25$).

A study of slag samples using X-ray phase analysis under normal conditions (Fig. 1 and Fig. 2) showed that it consists of an amorphous substance with a small admixture of quartz. The crystalline phase is not identified. The sample may contain metallic iron.

РИСУНОК 1

ДИФРАКТОГРАММА ОБРАЗЦА ШЛАКА
ПРИ НОРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Figure 1

Diffraction pattern of a slag sample under normal conditions

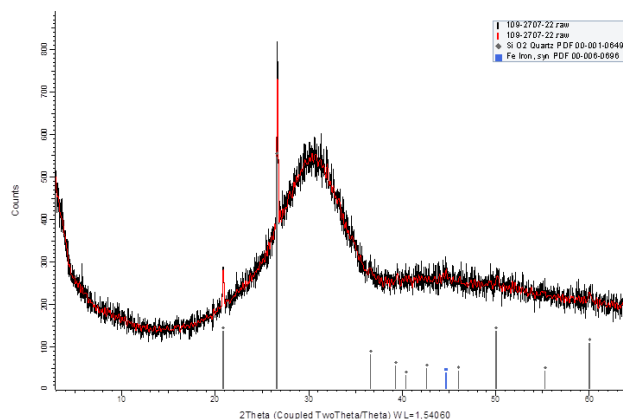
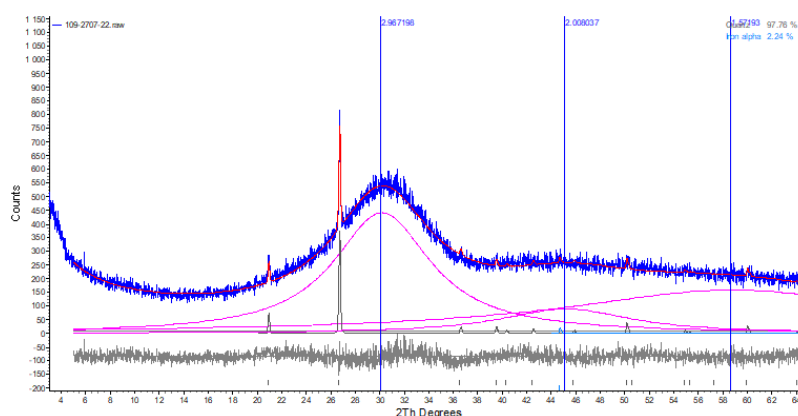


РИСУНОК 2

ПОЛНОПРОФИЛЬНЫЙ АНАЛИЗ
ДИФРАКТОГРАММЫ ОБРАЗЦА ШЛАКА
ПРИ НОРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ
Содержания фаз приведены на 100 %

Figure 2

Full-profile analysis of the x-ray diffraction of a slag sample under normal conditions
The phase contents are given at 100%



Несмотря на невозможность идентификации кристаллических веществ, ГОСТ 31108-2020 допускает содержание в шлаке «по меньшей мере 2/3 остеклованной фазы», что предопределяет его гидравлическую активность.

Исследование образцов шлака методом рентгенографического фазового анализа после термообработки (рис. 3 и рис. 4) на воздухе при 1000 °C показало, что он состоит из аморфного вещества, кристаллических силикатов группы мелилита $(Ca,Na)_2(Al,Mg,Fe^{2+})[(Al,Si)SiO_7]$ (окерманит, геленит), силикатов группы пироксенов (диопсид $CaMg[Si_2O_6]$ -геденбергит $CaFe[Si_2O_6]$) и примеси кварца.

Despite the impossibility of identifying crystalline substances, GOST 31108-2020 allows the slag to contain “at least 2/3 of the vitrified phase”, which determines its hydraulic activity.

The study of slag samples by the method of X-ray phase analysis after heat treatment (Fig. 3 and Fig. 4) in air at 1000 °C showed that it consists of an amorphous substance, crystalline silicates of the melilite group $(Ca,Na)_2(Al,Mg,Fe^{2+})[(Al,Si)SiO_7]$ (okermanite, gehlenite), silicates of the pyroxene group (diopside $CaMg[Si_2O_6]$ -hedenbergite $CaFe[Si_2O_6]$) and quartz impurities.

РИСУНОК 3

ДИФРАКТОГРАММА ОБРАЗЦА ШЛАКА
после прокаливания на воздухе при 1000 °C

Figure 3

Diffraction pattern of a slag sample after calcination in air at 1000 °C

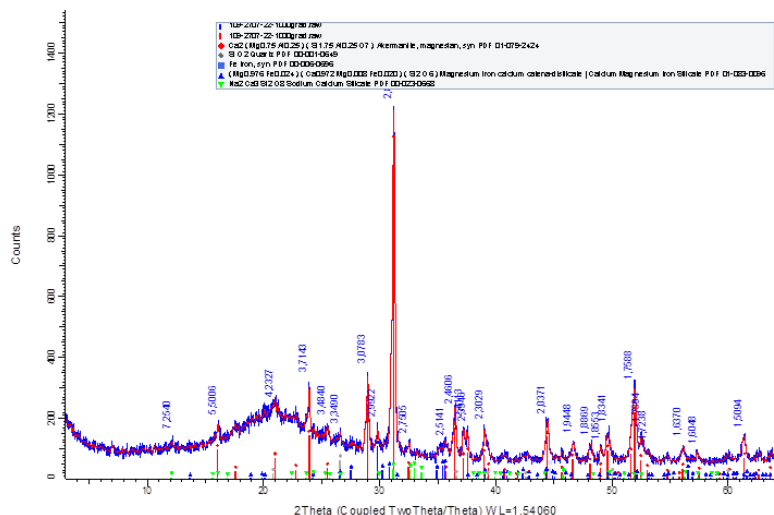
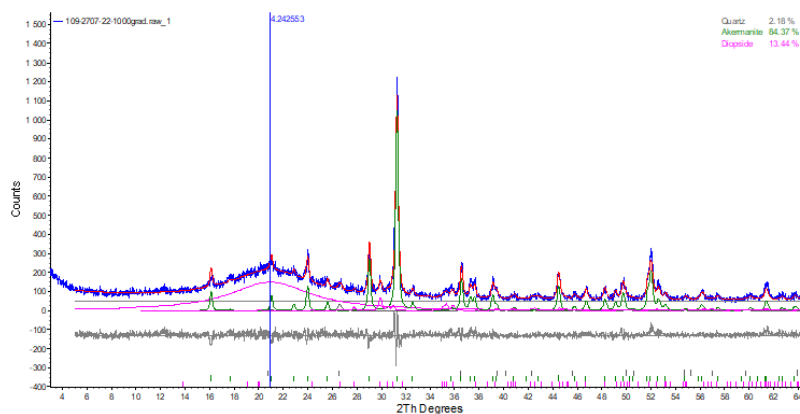


РИСУНОК 4

**ПОЛНОПРОФИЛЬНЫЙ АНАЛИЗ
ДИФРАКТОГРАММЫ ОБРАЗЦА ШЛАКА
ПОСЛЕ ПРОКАЛИВАНИЯ НА ВОЗДУХЕ
ПРИ 1000 °С.
Содержания фаз приведены на 100%**

Figure 4

**Full-profile analysis of the x-ray diffractogram
of a slag sample after calcination in air
at 1000 °C.
The phase contents are given at 100%**



Далее были определены основные физико-технические свойства шлака. Результаты оценки свойств представлены в табл. 3. Согласно ГОСТ Р 56196-2014 равномерность изменения объема цементного теста со шлаком определяли по ГОСТ 30744. Содержание шлака при этом составляло 30 %, портландцемента (ЦЕМ I) – 70 %.

Как видно из табл. 3, по физико-техническим свойствам шлак соответствует требованиям ГОСТ 3476-2019, поскольку количество камневидных кусков шлака (не подвергшихся грануляции) не превышает 5 % по массе. При этом размеры таких кусков не превысили 100 мм по наибольшему измерению. Равномерность изменения объема не превысила допустимых 10 мм, а количество металлопримесей (0,5 %) – незначительно.

Далее доменный шлак был подвергнут измельчению в мельнице СВМ-3. Кинетика размолоспособности шлака представлена на рис. 5.

Next, the main physical and technical properties of the slag were determined. The results of the property evaluation are presented in Table 3. According to GOST R 56196-2014, the uniformity of the change in the volume of cement paste with slag was determined according to GOST 30744. The slag content was 30%, Portland cement (CEM I) – 70%.

As can be seen from Table 3, the slag meets the requirements of GOST 3476-2019 in terms of its physical and technical properties, since the amount of stone-like pieces of slag (not subjected to granulation) does not exceed 5% by weight. Moreover, the dimensions of such pieces did not exceed 100 mm in the largest dimension. The uniformity of the volume change did not exceed the permissible 10 mm, and the amount of metal impurities (0.5%) was insignificant.

Next, the blast furnace slag was subjected to grinding in the SVM-3 mill. The kinetics of slag grindability is shown in Fig. 5.

ТАБЛИЦА 3 ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДОМЕННОГО ШЛАКА

Table 3 Physical and technical properties of blast furnace slag

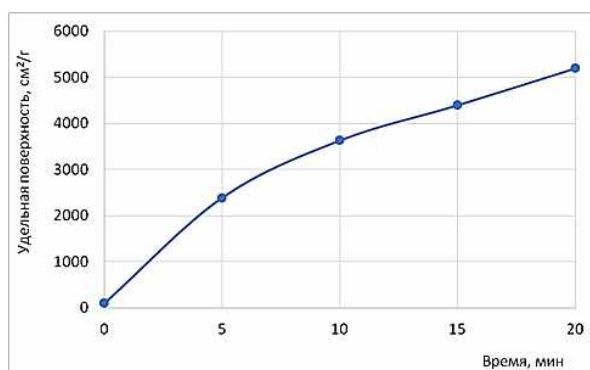
№ п/п	Наименование показателя Name of the indicator	Значение показателя Value of the indicator
1	Естественная влажность, % Natural humidity, %	0,1
2	Истинная плотность, кг/м ³ True density, kg/m ³	2850
3	Содержание в шлаке камневидных частиц (остаток на сите с размером ячеек 10 мм), % Content of stone-like particles in slag (residue on a sieve with a mesh size of 10 mm), %	0,15
4	Зерновой состав шлака с частными остатками на ситах, % Grain size distribution of slag with partial residues on sieves, %	0,2 1,6 12,5 47,4 29,8 6,9 1,6
5	Модуль крупности Module of fineness	2,67
6	Содержание металлопримесей, % Content of metal impurities, %	0,5
7	Равномерность изменения объема, % Uniformity of volume change, %	нет

РИСУНОК 5

КИНЕТИКА РАЗМОЛОСПОСОБНОСТИ ШЛАКА

Figure 5

Kinetics of slag grindability



Из рис. 5 следует, что удельная поверхность шлака изменяется от 100 до 5200 cm^2/g при 20-минутном помоле. Это указывает на то, что он является трудно измельчаемым материалом с расчетным коэффициентом размолоспособности 51 m^2/min и относительно высокими удельными энергозатратами (0,98 $\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^2$).

Для получения шлакопортландцемента ЦЕМ III первоначально было изучено влияние содержания доменного шлака «ЧерМК» (до 90 %) на время измельчения, которое необходимо затратить до получения удельной поверхности $4500 \pm 200 \text{ cm}^2/\text{g}$. Для этого он был приготовлен из портландцемента ЦЕМ I 52,5Н и шлака путем их совместного помола в лабораторной вибрационно-шаровой мельнице СВМ-3. Паспортные данные и физико-механические свойства портландцемента ЦЕМ I 52,5Н приведены в табл. 4.

From Fig. 5 it follows that the specific surface area of the slag varies from 100 to 5200 cm^2/g with 20-minute grinding. This indicates that it is a difficult-to-grind material with a calculated grinding capacity of 51 m^2/min and relatively high specific energy consumption (0.98 $\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^2$).

To obtain slag Portland cement CEM III, the effect of the content of blast furnace slag "CherMK" (up to 90%) on the grinding time, which must be spent to obtain a specific surface area of $4500 \pm 200 \text{ cm}^2/\text{g}$, was initially studied. For this purpose, it was prepared from Portland cement CEM I 52.5N and slag by grinding them together in a laboratory vibration ball mill SVM-3. Passport data and physical and mechanical properties of Portland cement CEM I 52.5N are given in Table 4.

ТАБЛИЦА 4 ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА ЦЕМ I 52,5Н
Table 4 Physical and mechanical properties of Portland cement CEM I 52.5N

№ п/п	Наименование показателя Name of the indicator	Ед. изм. Unit of measurement	Значение показателя Value of the indicator	
			по паспорту according to passport	факт actually
1	Влажность по массе Moisture by mass	%	-	0,05
2	Удельная поверхность Specific surface area	cm^2/g cm^2/g	3844	3800
3	Нормальная плотность Normal density	%	27,6	27,8
4	Сроки схватывания: - начало - конец Setting time: - start - end	ч-мин h-m	160 -	170 230
5	Признаки ложного схватывания Signs of a false seizure	-	не обнаружено not found	
6	Равномерность изменения объема Uniformity of volume change	мм mm	0	0
7	Активность по прочности в возрасте: - 2 суток - 28 суток Strength activity at age: - 2 days - 28 days	Мпа MPa	28,2 54,2	26,5 52,6

В ЦЕМ III содержание шлака в смеси с портландцементом варьировалось от 0 до 100 %. Исходная удельная поверхность портландцемента – 3800 cm^2/g , шлака – 80

In CEM III, the slag content in the mixture with Portland cement varied from 0 to 100%. The initial specific surface area of Portland cement is 3800 cm^2/g , slag – 80

см²/г. Навеска на помол составляла 2 кг. Зависимость времени измельчения от содержания шлака в смеси с портландцементом представлена на рис. 6. Расчетные критерии их размоловоспособности приведены в табл. 5.

grinding batch was 2 kg. The dependence of grinding time on the slag content in the mixture with Portland cement is shown in Fig. 6. The calculated criteria for their grindability are given in Table 5.

РИСУНОК 6

ЗАВИСИМОСТЬ ВРЕМЕНИ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ
ОТ СОДЕРЖАНИЯ ШЛАКА В СМЕСИ С
ПОРТЛАНДЦЕМЕНТОМ

Figure 6

Dependence of grinding time on slag content in a mixture with Portland cement

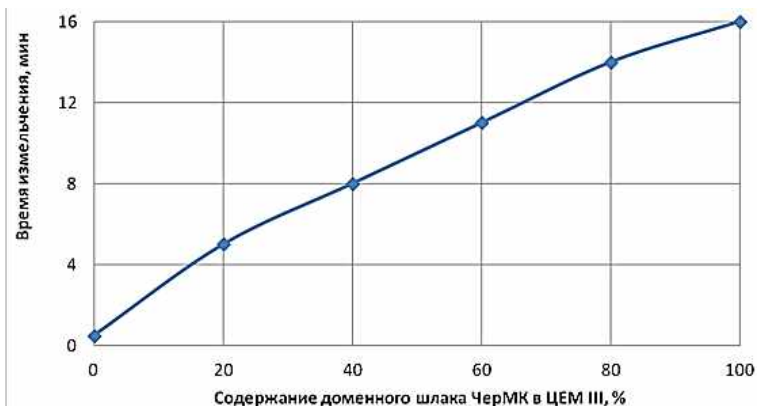


ТАБЛИЦА 5 РАСЧЕТНЫЕ КРИТЕРИИ РАЗМОЛОВОСПОСОБНОСТИ СМЕСИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА И ДОМЕННОГО ШЛАКА

Table 5 Design criteria for grindability of a mixture of Portland cement and blast-furnace slag

№ п/п	Наименование показателей Name of the indicator	Значение показателей Value of the indicator					
1	Содержание в общей смеси, % - ЦЕМ I 52,5Н	100	80	60	40	20	0
	- шлака Content in the total mixture, % - CEM I 52.5N - slag	0	20	40	60	80	100
2	Исходная удельная поверхность смеси ЦЕМ I 52,5Н и шлака, см ² /г Initial specific surface area of the mixture of CEM I 52.5N and slag, cm ² /g	3800	3056	2312	1568	824	80
3	Конечная удельная поверхность после помола, см ² /г Final specific surface area after milling, cm ² /g	4500					
4	Время измельчения, мин Grinding time, min	0	5	8	11	14	16
5	Коэффициент размоловоспособности, м ² /мин Grinding capacity coefficient, m ² /min	0	57,8	54,7	53,3	52,5	51,3
6	Удельные энергозатраты, (ΔS=1000 м ² /кг) кВт·ч/м ² Specific energy consumption, (ΔS=1000 м ² /kg) kW·h/m ²	0	0,87	0,91	0,94	0,95	0,90

Как следует из рис. 6 и табл. 5, с увеличением массовой доли шлака в общей смеси затрачивается больше времени для получения ЦЕМ III с удельной поверхностью 4500 ± 200 см²/г. Несмотря на это, размоловоспособность и удельные энергозатраты для всех смесей оказались сопоставимыми.

Далее было изучено влияние содержания доменного шлака, использованного в смеси с портландцементом, на активность по прочности на сжатие шлакопортландцемента. Порядок приготовления идентичный. Методика изготовления и испытания образцов – ГОСТ 30744-2001. Водцементное отношение для них принимали одинаковым (В/Ц=0,5). В качестве мелкого заполнителя для оценки активности цементов использовали тарифованный полифракционный песок (1350 ± 5 г) производства ООО «Цемсэнд» (г. Подольск). Песок соответствовал требованиям ГОСТ 6139-2020 и EN 196-1. Результаты испытаний представлены на рис. 7.

As follows from Fig. 6 and Table 5, with an increase in the mass fraction of slag in the total mixture, more time is spent to obtain CEM III with a specific surface area of 4500 ± 200 см²/g. Despite this, the grindability and specific energy consumption for all mixtures were comparable.

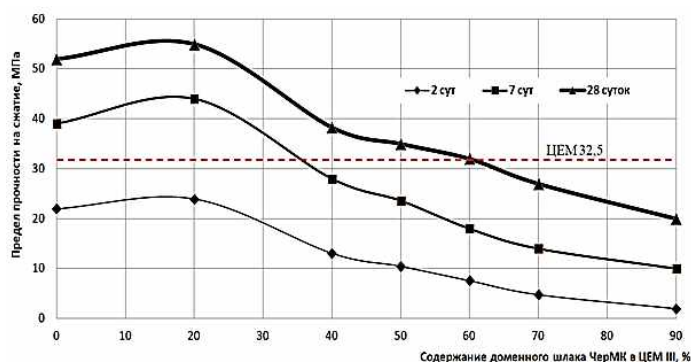
Next, the effect of the blast furnace slag content used in the mixture with Portland cement on the compressive strength activity of Portland slag cement was studied. The preparation procedure is identical. Methodology for the production and testing of samples – GOST 30744-2001. The water-cement ratio for them was taken to be the same (W/C=0.5). Calibrated polyfractional sand (1350 ± 5 g) produced by Tsemsend LLC (Podolsk) was used as a fine filler to evaluate the activity of cements. The sand met the requirements of GOST 6139-2020 and EN 196-1. The test results are presented in Fig. 7.

РИСУНОК 7

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЕ ДОМЕННОГО ШЛАКА ЧерМК НА ПРОЧНОСТЬ ПРИ СЖАТИИ ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТА ТИПА ЦЕМ III (В/Ц=0,5)

Figure 7

Influence of the content of blast-furnace slag of ЧерМК on the compressive strength of Portland cement type CEM III (W/C=0.5)



Как видно из рис. 7, содержание шлака в количестве 15-20 % приводит к наибольшему росту активности ЦЕМ III во все сроки твердения, а при 25-30% обеспечивается марочная прочность сопоставимая с прочностью портландцемента ЦЕМ I 52,5. Для получения шлакопортландцемента типа ЦЕМ III с классом по прочности 32,5 содержание шлака ЧерМК не должно превышать 60 %. По прочности на сжатие в возрасте 2 и 7 суток он относится к нормально твердеющим. На основании этого шлакопортландцемент имеет следующее условное обозначение ЦЕМ III/A 32Н.

Также было изучено влияние гипсового камня (как вспомогательного компонента) производства ООО «Ергач» (Пермский край, Кунгурский район) на сроки схватывания и активность по прочности на сжатие шлакопортландцемента ЦЕМ III.

Шлакопортландцемент получали путем совместного помола в мельнице СВМ-3 портландцемента ЦЕМ I 52,5Н, доменного шлака и гипсового камня до удельной поверхности $4500 \pm 200 \text{ см}^2/\text{г}$.

Сроки схватывания цементного теста определены на шлакопортландцементе без и с добавлением гипсового камня. В соответствии с требованиями ГОСТ 31108-2020 его массовая доля в шлакопортландцементе принята 4 %, что в пересчете на оксид серы SO_3 (VI) не превышало допустимого содержания (не более 4 %). При этом учтён гипсовый камень в исходном портландцементе ЦЕМ I 52,5Н, в котором, согласно документу о качестве, содержится 3,3 % оксида серы. Содержание шлака в ЦЕМ III менялось от 50 до 90 %.

Результаты оценки сроков схватывания цементного теста с гипсовым камнем и без него представлены на рис. 8 и рис. 9, соответственно.

Как следует из рис. 8 и рис. 9, начало схватывания цементного теста составило не менее 150 мин, что выше минимального предела по ГОСТ 31108-2020 – не ранее 75 мин. Установлено, что гипсовый камень в составе ЦЕМ III незначительно замедляет сроки схватывания цементного теста – на 20...40 мин.

Влияние гипсового камня на активность по прочности определено для шлакопортландцемента ЦЕМ III с 50-% содержанием шлака. Приготовлены три типа этого вяжущего с массовой долей гипсового камня 2, 6 и 10 %. Результаты испытаний показаны на рис. 10.

Из рис. 10 видно, что гипсовый камень несущественно повлиял на прочность при сжатии шлакопортландцемента. Она возросла не более чем на 5,2 %.

As can be seen from Fig. 7, a slag content of 15-20% leads to the greatest increase in the activity of CEM III at all stages of hardening, and at 25-30%, a grade strength comparable to the strength of Portland cement CEM I 52.5 is ensured. To obtain slag Portland cement of type CEM III with a strength class of 32.5, the content of ЧерМК slag should not exceed 60%. In terms of compressive strength at the age of 2 and 7 days, it is classified as normally hardening. Based on this, slag Portland cement has the following conventional designation: CEM III/A 32N.

The influence of gypsum stone (as an auxiliary component) produced by Ergach LLC (Perm Krai, Kungursky District) on the setting time and compressive strength activity of CEM III slag Portland cement was also studied.

Slag Portland cement was obtained by jointly grinding in an SVM-3 mill Portland cement CEM I 52.5N, blast furnace slag and gypsum rock to a specific surface area of $4500 \pm 200 \text{ cm}^2/\text{g}$.

The setting times of cement paste are determined on slag Portland cement with and without the addition of gypsum stone. In accordance with the requirements of GOST 31108-2020, its mass fraction in slag Portland cement was taken as 4%, which, when converted to sulfur oxide SO_3 (VI), did not exceed the permissible content (no more than 4%). In this case, gypsum rock in the original Portland cement CEM I 52.5N was taken into account, which, according to the quality document, contains 3.3% sulfur oxide. The slag content in CEM III varied from 50 to 90%.

The results of the assessment of the setting time of cement paste with and without gypsum stone are presented in Fig. 8 and Fig. 9, respectively.

As follows from Fig. 8 and Fig. 9, the onset of setting of the cement paste was at least 150 minutes, which is higher than the minimum limit according to GOST 31108-2020 – no earlier than 75 minutes. It has been established that gypsum stone in the composition of CEM III slightly slows down the setting time of cement paste – by 20...40 minutes.

The influence of gypsum rock on the strength activity was determined for slag Portland cement CEM III with 50% slag content. Three types of this binder were prepared with gypsum rock mass fractions of 2, 6 and 10%. The test results are shown in Fig. 10.

From Fig. 10 it can be seen that gypsum rock had little effect on the compressive strength of slag Portland cement. It increased by no more than 5.2%.

РИСУНОК 8

**СРОКИ СХВАТЫВАНИЯ ЦЕМЕНТНОГО ТЕСТА
ЦЕМ III
без добавления гипсового камня**

Figure 8

**Setting time of cement test CEM III
without adding gypsum stone**

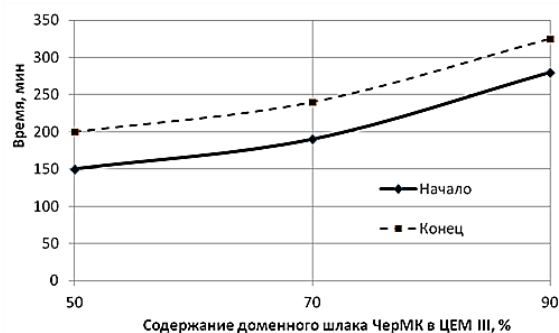


РИСУНОК 9

**СРОКИ СХВАТЫВАНИЯ ЦЕМЕНТНОГО ТЕСТА
ЦЕМ III
с добавлением 4 % гипсового камня ООО «Ергач»**

Figure 9

**Setting time of cement test CEM III
with the addition of 4% gypsum stone ООО "Ergach"**

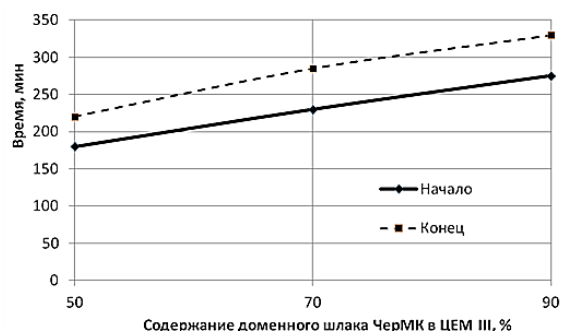
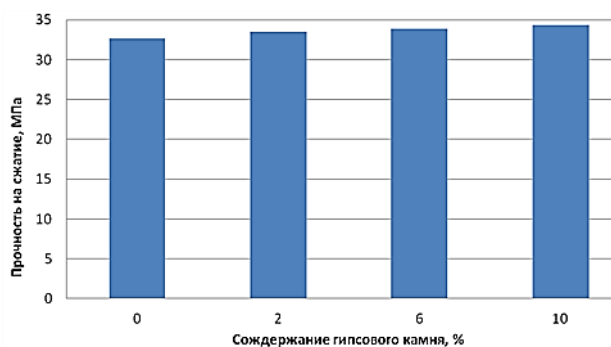


РИСУНОК 10

**ВЛИЯНИЕ ГИПСОВОГО КАМНЯ НА АКТИВНОСТЬ
ПО ПРОЧНОСТИ ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТА**

Figure 10

**Influence of gypsum stone on the strength activity of Portland
slag cement**



Заключение и выводы

1. Определен химико-минералогический состав и физико-технические свойства доменного гранулированного шлака «ЧерМК». Показано, что доменный шлак относится к третьему сорту и соответствует требованиям ГОСТ 3476-2019, и поэтому может быть использован в качестве добавки для производства шлакопортландцемента (тип ЦЕМ III);

2. Изучено влияние содержания доменного шлака «ЧерМК» на активность по прочности шлакопортландцемента типа ЦЕМ III. Показано, что шлак в количестве 15-20 % обеспечивает наибольший рост активности ЦЕМ III, а при 25-30 % достигается марочная прочность сопоставимая с прочностью портландцемента ЦЕМ I 52,5. Для получения шлакопортландцемента типа ЦЕМ III/A с классом по прочности 32,5 и при водоцементном отношении 0,5 содержание шлака «ЧерМК» не должно превышать 60 %.

3. Изучено влияние 2, 6 и 10% гипсового камня на активность по прочности шлакопортландцемента ЦЕМ III с 50%-содержанием шлака. Показано, что гипсовый камень несущественно повлиял на прочность при сжатии шлакопортландцемента.

Conclusion and findings

1. The chemical and mineralogical composition and physical and technical properties of granulated blast furnace slag "CherMK" were determined. It was shown that the blast furnace slag belongs to the third grade and meets the requirements of GOST 3476-2019, and therefore can be used as an additive for the production of slag Portland cement (type CEM III);

2. The influence of the content of blast furnace slag "CherMK" on the strength activity of slag Portland cement type CEM III was studied. It was shown that slag in the amount of 15-20% provides the greatest increase in the activity of CEM III, and at 25-30% the grade strength comparable to the strength of Portland cement CEM I 52.5 is achieved. To obtain slag Portland cement type CEM III/A with a strength class of 32.5 and a water-cement ratio of 0.5, the content of slag "CherMK" should not exceed 60%.

3. The influence of 2, 6 and 10% gypsum rock on the strength activity of slag Portland cement CEM III with 50% slag content was studied. It was shown that gypsum rock had an insignificant effect on the compressive strength of slag Portland cement.

Проведенные эксперименты показали возможность применения доменного гранулированного шлака «ЧерМК» для получения шлакопортландцемента типа ЦЕМ III/A 32Н с содержанием шлака не более 60%. Полученные результаты соответствуют экологическим тенденциям развития цементной промышленности и могут использоваться для снижения клинкероёмкости цементных материалов.

Литература:

1. Andrew M. R. Global CO₂ emissions from cement production // Earth Syst. Sci. Data. 2017. URL: <https://essd.copernicus.org/articles/10/195/2018> (дата обращения: 15.02.2021). DOI: 10.5194/essd-10-195-2018.
2. Friedlingstein P. et al. Global Carbon Budget 2020 // Earth Syst. Sci. Data. 2020. Vol. 12, P. 3269-3340. URL: <https://essd.copernicus.org/articles/12/3269/2020/> (дата обращения: 15.02.2021). DOI: 10.5194/essd-12-3269-2020.
3. Guynn J., Kline J. Maximizing SCM content of blended cements // IEEF – IAS/PCA Cement Industry Conf. IAS/PCACIC Toronto. 2015. P. 1–15.
4. Клайн Дж. Проектирование цементного завода будущего. Часть II // Цемент и его применение. 2019. № 1. С. 48–53.
5. Schneider M. The cement industry on the way to a low carbon future innovation and technical trends in cement production // Proc. 8th Intern VDZ Congr. 2018 (Duesseldorf, 26-28 September 2018). Düsseldorf. 2018. P. 55–72.
6. Самченко, С. В. Влияние дисперсности шлакового компонента на свойства шлакопортландцемента / С. В. Самченко, О. В. Земскова, И. В. Козлова // Техника и технология силикатов. – 2016. – Т. 23, № 2. – С. 19-23. – EDN WAOLWF.
7. Кривобородов Ю. Р., Лежебоков Д. А. Активационное твердение шлакопортландцемента // Техника и технология силикатов. – 2024. – Т. 31, №4. – С. 395-402, DOI 10.62980/2076-0655-2024-395-402, EDN wittok
8. Гусев Б.В., Кривобородов Ю.Р. Самченко С.В. Технология портландцемента и его разновидностей. Москва: НИУ МГСУ, 2016. – 112 с.
9. Тихомирова И.Н., Шибакова В.С. Цемент на основе активированных доменных гранулированных шлаков // Техника и технология силикатов. – 2011. – Т. 28, № 1. – С.19- 22.

The experiments conducted showed the possibility of using granulated blast furnace slag "CherMK" to obtain slag Portland cement of the CEM III/A 32N type with a slag content of no more than 60%. The results obtained correspond to the environmental trends in the development of the cement industry and can be used to reduce the clinker capacity of cement materials.

References:

1. Andrew M.R. Global CO₂ emissions from cement production // Earth Syst. Sci. Data. 2017. URL: <https://essd.copernicus.org/articles/10/195/2018> (reference date: 15.02.2021). DOI: 10.5194/essd-10-195-2018.
2. Friedlingstein P. et al. Global Carbon Budget 2020 // Earth Syst. Sci. Data. 2020. Vol. 12, P. 3269-3340. URL: <https://essd.copernicus.org/articles/12/3269/2020/> (reference date: 15.02.2021). DOI: 10.5194/essd-12-3269-2020.
3. Guynn J., Kline J. Maximizing SCM content of blended cements // IEEF – IAS/PCA Cement Industry Conf. IAS/PCACIC Toronto. 2015. P. 1–15.
4. Kline J. Designing a cement plant of the future. Part II // Cement and its application. 2019. №. 1. P. 48–53.
5. Schneider M. The cement industry on the way to a low carbon future innovation and technical trends in cement production // Proc. 8th Intern VDZ Congr. 2018 (Duesseldorf, 26-28 September 2018). Düsseldorf. 2018. P. 55–72.
6. Samchenko, S. V. Influence of slag component dispersion on the properties of slag Portland cement / S. V. Samchenko, O. V. Zemskova, I. V. Kozlova // Technique and technology of silicates. - 2016. - Vol. 23, No. 2. - P. 19-23.
7. Krivoborodov Y. R., Lezhebokov D. A. Activation hardening of Portland cement with addition of granulated blast furnace slag // Technique and technology of silicates. – 2024. – Vol. 31, No 4. – Pp. 395-402, DOI 10.62980/2076-0655-2024-395-402, EDN wittok
8. Gusev B.V., Krivoborodov Yu.R. Samchenko S.V. Technology of Portland cement and its varieties. Moscow: NRU MGSU, 2016. – 112 p.
9. Tikhomirova I.N., Shibakova V.S. Cement based on activated blast furnace granulated slags // Technique and technology of silicates. – 2011. – Vol. 28, No. 1. – Pp.19-22.

Качко Маргарита Сергеевна – аспирант, инженер, ФГБОУ ВО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет» (КГАСУ), E-mail: kachkoms@mail.ru (автор для связи)

Хозин Вадим Григорьевич – заведующий кафедрой ТСМИК, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет» (КГАСУ), E-mail: khozin.vadim@yandex.ru

Хохлаков Олег Викторович – доктор технических наук, доцент, профессор ФГБОУ ВО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет» (КГАСУ), E-mail: olvik@list.ru

Вклад авторов: Хозин В.Г. - идея, научное руководство, научное редактирование статьи; Хохлаков О.В. – идея, научное руководство, обработка материала, написание статьи; Качко М.С. – разработка методик, обработка материала, написание статьи.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Kachko Margarita Sergeevna – postgraduate student, engineer, Kazan State University of Architecture and Engineering (KSUAE), E-mail: kachkoms@mail.ru (author for contact)

Khozin Vadim Grigorievich – Head of the Department of TBMPs, doctor of technical sciences, professor, Kazan State University of Architecture and Engineering (KSUAE), E-mail: khozin.vadim@yandex.ru

Khokhryakov Oleg Viktorovich – doctor of technical sciences, professor, Kazan State University of Architecture and Engineering (KSUAE), E-mail: olvik@list.ru

Contribution of the author: Khozin V.G.- idea, scientific leadership, scientific editing of the article; Khokhryakov O.V. – idea, scientific guidance, material processing, article writing; Kachko M.S. – development of methods, processing of material, writing an article.

The authors declare that there is no conflict of interest.