

Х. С. Соболев, Т. Є. Марків*, Н. І. Петровська, В. В. Гідей
кафедра автомобільних доріг та мостів,
*кафедра будівельного виробництва

АНАЛІЗ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ТОНКОМЕЛЕННОГО ДОМЕННОГО ГРАНУЛЬОВАНОГО ШЛАКУ В БЕТОНІ

© Соболев Х. С., Марків Т. Є., Петровська Н. І., Гідей В. В., 2019

Розглянуто резерви підвищення гідравлічної активності доменного гранульованого шлаку в складі портландцементу та показано необхідність збільшення тонини помолу для активізації його гідравлічних властивостей. Показано, що в результаті збільшення питомої поверхні пришвидшуються процеси сульфатно-лужної активації шлаку з утворенням додаткової кількості структурноактивних гідратних фаз. Розглянуто питання доцільності й ефективності окремого розмелювання доменного гранульованого шлаку з подальшим введенням його до бетонної суміші замість частини портландцементу. Встановлено, що бетони із добавкою меленого гранульованого шлаку за швидкістю тверднення в початковий період поступаються бетонам на бездобавочному цементі, але у віці 28 діб досягають марочної міцності і продовжують активно тверднути в пізніші терміни. Використання золи винесення в бетоні як альтернативи тонкомеленому шлаку є менш ефективним. Показано, що використання в бетоні тонкомеленого доменного гранульованого шлаку забезпечує економію 15–20 мас.% портландцементу за гарантованих показників міцності.

Ключові слова: гідравлічна активність, активізація доменного гранульованого шлаку, економія цементу.

H. S. Sobol, T. E. Markiv*, N. I. Petrovska, V. V. Hidei
Department of Roads and Bridges
*Department of Building Production

ANALYSIS OF THE EFFICIENCY OF THE USE OF GRANULATED BLAST FURNACE SLAG IN CONCRETE

© Sobol Kh. S., Markiv T. Ye., Petrovska N. I., Hidei V. V., 2019

An important reserve for increasing the cost-effectiveness of products in concrete technology is cement with mineral additives and, in particular, with the addition of granulated blast furnace slag (GBFS). Its use in the technology of cement and concrete is reasonable and corresponds to modern trends in technology development. In this paper, the reserves for increasing the hydraulic activity of the granulated blast furnace slag in Portland cement are considered and the need to increase the fineness for the activation of its hydraulic properties is shown. The positive influence of the fine-grained granulated blast furnace slag on the processes of hydration and structure formation of Portland cement was observed by means of powder X-ray diffraction analysis. It is shown that as a result of increasing the specific surface there is an acceleration of the processes of sulfate-alkaline activation of slag with the formation of an additional number of structurally active hydrated phases. It is due to an increase in the surface of the reacting components in the hardening system, which creates conditions for a more rapid hydraulic activity of the granulated blast furnace slag. The question of expediency and efficiency of a separate grinding of granulated blast furnace slag with the subsequent its introduction into the concrete mixture instead of part of Portland cement is considered.

It was established that the speed of hardening of concretes with the addition of ground granulated blast furnace slag in the initial period concedes concretes on the basis of cement without mineral additions, but at the age of 28 days they reach the designed strength and continue to harden actively at a later age.

Concrete mixes with granulated blast furnace slag do not change their water-cementitious ratio significantly. They behave the same after adding plasticizers as concrete on the basis of cement without mineral additions and characterize by the necessary workability in time. The use of fly ash in concrete as an alternative to fine-grained slag is ineffective in comparison with GBFS, which is proved by concrete strength test results. It is shown that the use of fine-grained granulated blast furnace slag in concrete provides savings of 15–20 % of Portland cement with guaranteed strength characteristics.

Key words: hydraulic activity, activation of granulated blast furnace slag, saving of cement.

Вступ. Одним із пріоритетних напрямків розвитку будівельних технологій є використання ефективних будівельних матеріалів, виробництво яких відповідає сучасним принципам рівномірного і сталого розвитку галузі, що передбачають мінімізацію енергетичних і матеріальних затрат завдяки використанню техногенних відходів.

Огляд останніх досліджень і публікацій. У сучасних економічних умовах особливо гостро постала проблема підвищення ефективності виробництва товарного і конструкційного бетону, який повинен характеризуватись не лише необхідним і достатнім рівнем будівельно-технічних властивостей, але і бути ефективним за економічними показниками.

Важливим резервом підвищення економічності продукції в технології бетону є цементи з мінеральними добавками і, зокрема, з добавкою доменного гранульованого шлаку [1, 2]. Його використання в технології цементу і бетону є обґрунтованим і відповідає сучасним тенденціям розвитку технологій, спрямованих на економію паливно-енергетичних та матеріальних ресурсів, на широке залучення у будівельну галузь відходів виробництв. Додавання до портландцементу доменного гранульованого шлаку зменшує частку найбільш енергоємної клінкерної складової і здешевлює цемент [3].

Доменні гранульовані шлаки (ДГШ) належать до термічно оброблених промислових відходів, склад і властивості яких є найбільш вивченими і які традиційно використовуються в технології цементу [4]. Гідравлічні властивості гранульованих шлаків зумовлені їх скловидною структурою, яка характеризується хімічною метастабільністю [5]. Сульфатно-лужна активізація в системі портландцементу порушує термодинамічно нестійку рівновагу шлакового скла, чим пробуджує його гідравлічну активність [6]. У присутності іонів Ca^{+2} , OH^- , SO_4^{2-} у рідкій фазі тверднучого портландцементу в процесі гідратації залучаються поверхневі шари частинок шлаку, і є очевидним, що із збільшенням питомої поверхні шлаку і часу тверднення ці процеси активізуються [7]. Це пояснює доцільність збільшення тонини помолу шлаку в складі портландцементу.

Але, як відомо, помол цементів з добавкою ДГШ ускладнюється різною здатністю до розмелювання портландцементного клінкеру і шлаку. Так, при коефіцієнті розмолотості клінкеру $K=1$, коефіцієнт розмолотості шлаку залежно від його складу становить $K=1,2-1,3$ [6]. Тому для досягнення необхідної питомої поверхні в цементній промисловості використовують двостадійний помол, що супроводжується додатковою витратою електроенергії і значною мірою нівелює економію від заміни частини клінкеру на шлак [8]. Вартість такого цементу зростатиме із збільшенням тонини його розмелювання. При використанні одностадійного сумісного помолу клінкеру і шлаку, внаслідок низької розмолотості, частинки шлаку зосереджуються в грубих фракціях цементу. В результаті повною мірою не реалізуються потенційні гідравлічні властивості шлаку, що призводить до зменшення міцності цементу [6, 9].

Для вирішення цієї технологічної неузгодженості може бути застосований окремий помол ДГШ до необхідної питомої поверхні з подальшим його введенням до бетонної суміші разом з портландцементом без мінеральних добавок ПЦ І.

Мета і задачі досліджень полягали у встановленні ефективності заміни в бетоні частини портландцементу тонкомеленим доменним гранульованим шлаком та дослідженні його впливу на процеси гідратації і структуроутворення.

Матеріали і методи досліджень. У роботі використано портландцемент ПЦ І-500 ПрАТ “Волиньцемент”, доменний гранульований шлак ПАО “АрселорМіттал Кривий Ріг”, зола винесення Бурштинської ТЕС, кварцовий пісок Ясинецького родовища з $M_{кр}=1,4$, гранітний щебінь фракції 5–20 мм, пластифікуюча добавка Поліпласт П1. Фізико-механічні випробування цементів та бетонів проводили згідно з чинними стандартами. Продукти гідратації цементів досліджували за допомогою рентгенофазового аналізу на дифрактометрі ДРОН-3,0.

Результати досліджень. Вплив тонини помолу доменного гранульованого шлаку на кінетику набору міцності вивчали на портландцементі ПЦ ІІ/А-Ш, який одержували змішуванням у лабораторному кульовому млині цементу ПЦ І-500 з ДГШ різної питомої поверхні.

Як показали результати досліджень (табл. 1), заміна як 20, так і 15 мас.% портландцементу складу ПЦ І-500 меленим ДГШ сповільнює темп набору міцності зразків у початкові терміни твердження. Але через 28 діб цементні усіх досліджених складів досягають марки М 500, а міцність цементу з добавкою 15 мас. % шлаку навіть перевищує міцність бездобавочного цементу ПЦ І-500. При цьому із збільшенням питомої поверхні шлаку від 300 м²/кг до 490 м²/кг суттєвого зростання міцності зразків не спостерігається. Тому з міркувань зниження витрат електроенергії на розмелювання шлаку подальші дослідження проводили на ДГШ із питомою поверхнею 370 м²/кг як компромісному варіанті.

Таблиця 1

Вплив тонини помолу ДГШ на міцність портландцементу (ДСТУ Б В.2.7-187:2009, ДСТУ Б В.2.7-188:2009)

Компонентний склад цементу ПЦ І/А-Ш, мас. %		Тонина помолу ДГШ		Міцність на стиск МПа, у віці, діб		
ПЦ І-500*	ДГШ	Спит., м ² /кг	А, мас.%	2	7	28
100	–	–	–	38,3	48,0	55,0
80	20	300	6,6	30,1	40,4	51,0
80	20	370	5,6	30,5	42,3	53,3
80	20	490	5,2	31,7	43,4	54,4
85	15	370	5,6	32,3	47,6	55,2

* *Питома поверхня ПЦ І-500 – 470 м²/кг.*

При вивченні процесів гідратації цементів з добавкою тонкомеленого доменного гранульованого шлаку встановлено, що на дифрактограмах досліджуваних зразків на 7-му добу спостерігається зменшення інтенсивності ліній Са(ОН)₂ ($d/n= 0,493; 0,263$ нм), порівняно з бездобавочним цементом ПЦ І-500 (рис. 1, а). Слід зазначити, що із збільшенням тонини помолу шлаку швидкість його взаємодії з гідроксидом кальцію зростає (рис. 1, б, в).

Характерним є також збільшення інтенсивності ліній гідросульфатоміанату кальцію ($d/n=0,973; 0,561$ нм), який позитивно впливає на формування міцності цементної матриці (рис. 1, б, в). Утворення низькоосновних субмікрокристалічних та гелеподібних гідросилікатів кальцію CSH(I), властивих цементам з мінеральними добавками, відіграє позитивну роль, формуючи щільну, однорідну структуру цементного каменю [9, 10].

Позитивний вплив тонкомеленого ДГШ на процеси гідратації і структуроутворення та міцність портландцементу пояснюється збільшенням поверхні реагуючих компонентів у тверднучій системі, що створює умови для швидшого прояву шлаком його гідравлічної активності.

Можливість використання тонкомеленого ДГШ для економії цементу досліджували на бетоні проектного класу за міцністю на стиск В30 складу Ц: П: Щ=1:1,96:3,29 при витраті цементу ПЦ І-500 350 кг/м³, який вважали контрольним. За легковкладальністю бетонні суміші відповідали марці Р4. До складу бетонних сумішей вводили 0,86 мас.% пластифікуючої добавки.

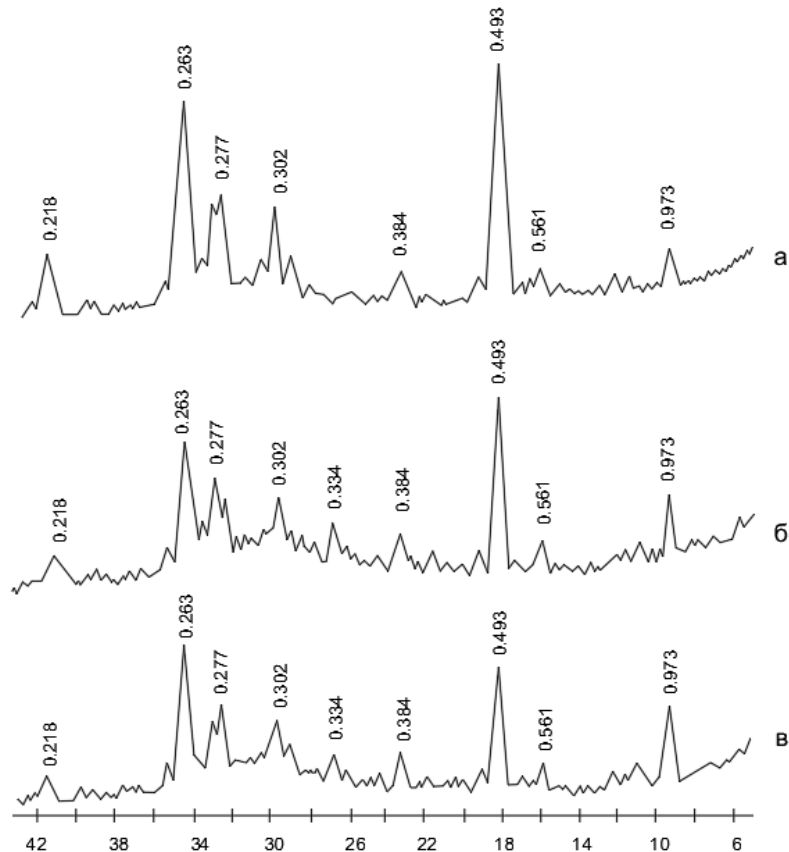


Рис. 1. Дифрактограми цементу, гідратованого 7 діб за нормальних умов:
а – без добавок; б – 20 % ДГШ ($S_{\text{спит}}=300 \text{ м}^2/\text{кг}$); в – 20 % ДГШ ($S_{\text{спит}}=370 \text{ м}^2/\text{кг}$)

Для вивчення впливу меленого гранульованого шлаку на властивості бетонних сумішей та бетону 15-20 мас. % цементу ПЦ І-500 всіх складів заміняли ДГШ із питомою поверхнею 370 м²/кг. У результаті цементуюча частина в бетоні за складом відповідала портландцементу ПЦ ІІ/А-Ш за ДСТУ Б. В.2.7-46:2010. У процесі приготування бетонних сумішей мелений ДГШ і ПЦ І-500 у відповідному співвідношенні попередньо перемішували у бетонозмішувачі.

Таблиця 2

**Вплив меленого ДГШ на властивості бетонних сумішей і бетону
(ДСТУ Б В.2.7-114:2002, ДСТУ Б В.2.7-214:2009)**

№	Склад цементуючої частини, мас. %			В/Ц	Рухливість, см	Міцність на стиск, МПа, у віці, діб			
	ПЦ І-500	ДГШ	Зола винесення			2	14	28	90
1	100	–	–	0,59	17,5	19,2	39,9	44,8	45,5
2	85	15	–	0,59	19,5	15,3	36,1	42,9	47,9
3	80	20	–	0,59	20	12,5	35,8	42,2	46,5
4	85	–	15	0,55	19,5	15,1	28,3	32,0	37,5

Аналіз результатів, отриманих при визначенні міцності бетонів (табл. 2), показує, що в бетонах зберігаються раніше встановлені кінетичні особливості тверднення цементів із меленим ДГШ (табл.1). За швидкістю набору міцності бетонні зразки з добавками 15 та 20 мас. % тонкомеленого ДГШ поступаються бетону на цементі ПЦ I-500. Так, через 2 доби тверднення вони набирають 79,7 та 65,1 % від міцності бетону на бездобавочному цементі, а через 7 діб тверднення – вже 90,5 та 89,7 % відповідно. У віці 28 діб ці значення становлять 95,7 та 94,4 %. При цьому міцність бетонних зразків, в яких 15 та 20 мас. % цементу замінені меленим ДГШ, перевищує середнє значення міцності на стиск для класу бетону В30, і становить 38 МПа.

Крім того, слід зазначити, що резерв гідратаційної активності портландцементу ПЦ I-500 після 28 діб тверднення є практично вичерпаним, про що свідчить незначний приріст міцності зразків у віці 90 діб. Водночас бетон із добавкою 15–20 мас.% ДГШ продовжує активно набирати міцність і після досягнення її марочного значення (табл. 2).

Бетонні суміші з меленим гранульованим шлаком є технологічними. Вони не змінюють своєї водопотреби, однаково з бездобавочним цементом реагують на введення пластифікуючої добавки (табл.2), характеризуються необхідною збереженістю легкоукладальності в часі (рис. 2).

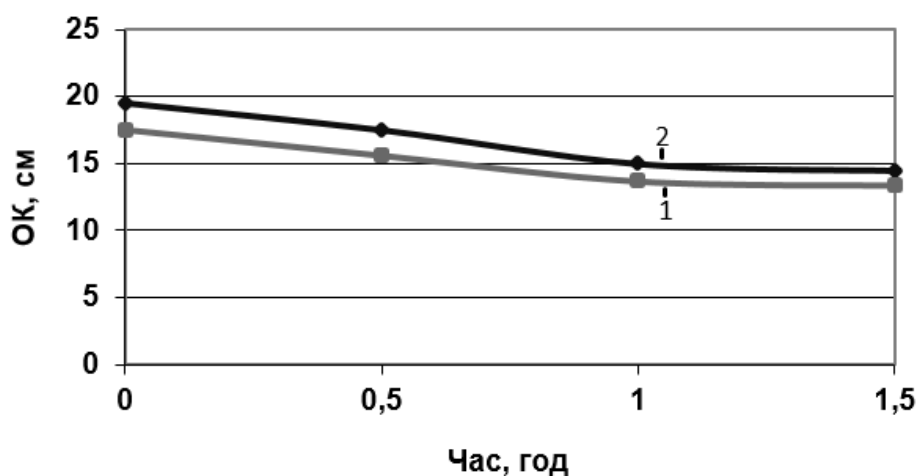


Рис. 2. Збереженість легкоукладальності бетонної суміші:
1 – на основі ПЦ I-500; 2 – з заміною 15 мас.% ПЦ I-500 меленим ДГШ

Для порівняння також досліджували бетон, в якому 15 мас% цементу ПЦ I-500 замінили золою виносення. Таке технологічне рішення є відомим і часто використовується в технології бетону для економії портландцементу [1]. Перевагою такого підходу є висока дисперсність золи, що виключає, на відміну від шлаку, необхідність її помолу.

Зола виносення, маючи порівняно невисоку пуцоланічну активність, складається з рухливих сферичних склоподібних частинок з гладкою поверхнею, внаслідок чого характеризується низькою власною водопотребою і проявляє пластифікуючу дію в бетоні [6,9].

У роботі використано золу виносення з питомою поверхнею 310 м²/кг. Як видно з табл. 2, бетонна суміш з добавкою 15 мас.% золи при збереженні постійної рухливості має суттєво нижче значення В/Ц порівнянно з бетонною сумішшю з добавкою 15 мас% меленого ДГШ. Але навіть за меншої водопотреби міцність золівмісного бетону значно поступається міцності бетону з меленим ДГШ протягом усього періоду тверднення, а у віці 28 діб він не набирає середнього значення міцності на стиск для бетону класу В30, що свідчить про меншу ефективність використання золи виносення порівняно з меленим доменним гранульованим шлаком.

Висновки. Використання в бетоні тонкомеленого доменного гранульованого шлаку, який внаслідок механо-хімічної активації характеризується підвищеними гідравлічними властивостями, забезпечує економію 15–20 мас. % портландцементу, збереження технологічності бетонних сумішей та отримання проектних показників міцності.

1. Використання техногенних продуктів у будівництві: навч. посіб. / Л. Й. Дворкін, К. К. Пушкарьова, О. Л. Дворкін [та ін.]. – Рівне: НУВГП, 2009. – С. 39–46.
2. Stark J. Production and use of slag-containing NA (low alkali) cements. V DZ CONGRESS 2002/ Process Technology of Cement Manufacturing. Dusseldorf. 2003. – P. 46–52.
3. Вплив добавки доменного гранульованого шлаку на формування структури і властивостей модифікованого цементного каменю і бетону / М. А. Саницький, Т. Є. Марків, Т. П. Кропивницька // Популярно о цементах и бетонах-2012: междунар. конф., [Днепропетровск, 2012 г.]. – Днепропетровск, 2012. – С. 56–70.
4. Ушеров-Маршак А., Гергичны З., Малолепши Я. Шлакопортландцемент и бетон. Харьков, “Колорит”, 2004. – 160 с.
5. Тейлор Х. Химия цемента – М.: Мир, 1996. – С. 328-332.
6. Пащенко О. О., Сербін В. П., Старчевська О. О. В'язучі матеріали. – К.: Вища шк., 1995. – С. 270–287.
7. Richardson, I. G., & Groves, G. W. (1992). Microstructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground granulated blast-furnace slag. *Journal of materials science*, pp. 27(22), 6204-6212.
8. Öner, M. (2000). A study of intergrinding and separate grinding of blast furnace slag cement. *Cement and concrete research*, 30(3), pp. 473–480.
9. Саницький М. А., Соболь Х. С., Марків Т. Є. Модифіковані композиційні цементи: навч. посібник. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2010. – 132 с.
10. Divsholi, B. S., Lim, T. Y. D., & Teng, S. (2014). Durability properties and microstructure of ground granulated blast furnace slag cement concrete. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, 8(2), pp. 157–164.

References

1. L. Y. Dvorkin, K. K. Pushkarova, O. L. Dvorkin [and others]. (2009), *Vykorustannia tekhnohennykh productiv u vyrobnytstvi [The use of human -made products in production]*, NUVGP, Rivne, pp. 39-46. [in Ukrainian]
2. Stark J. Production and use of slag-containing NA (low alkali) cements. (2003), V DZ CONGRESS 2002, *Process Technology of Cement Manufacturing*, pp. 46–52.
3. Sanytskyy, M. A., Markiv T. Ye., Kropyvnytska T. P. (2012). *Vplyv dobavky domennogho ghranuljovanogho shlaku na formuvannja struktury i vlastyvostej modyfikovanogho cementnogho kamenju i betonu [The influence of addition of granulated blast furnace slag on structure formation and properties of modified cement stone]*, *Populjarno o cementakh y betonakh – interunar. Conf Dnipropetrovsk*. pp. 56–70. [in Ukrainian]
4. Usherov-Marshak A., Gergichny Z., Malolepshy Ya. (2004), *Shlakoportlandtsement i beton [Slag Portland cement and concrete]*, Kharkiv, “Coloryt”. – 160 p. [in Russian].
5. Teylor Kh. (1996), *Khimia tsementy [Chemistry of Cement]*, Mir, pp. 328 – 332. [in Russian].
6. Pashhenko O. O., Serbin V. P., Starchevsjka O. O. (1995), *V'jzhuchi materialy [Binders]*. *Vyshcha shkola, Kyiv*, pp. 270–278. [in Ukrainian]
7. Richardson, I. G., & Groves, G. W. (1992). Microstructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground granulated blast-furnace slag. *Journal of materials science*. No. 27(22), pp 6204–6212.
8. Öner, M. (2000). A study of intergrinding and separate grinding of blast furnace slag cement. *Cement and concrete research*, No. 30(3), pp. 473-480.
9. Sanytskyy M. A., Sobol Kh. S., Markiv T. V. (2010), *Modyfikovani kompozytsiyni tsementy. [The modified composite cements]*, Lviv, Lviv Polytechnic National University Publishing House, 132 p. [In Ukrainian].
10. Divsholi, B. S., Lim, T. Y. D., & Teng, S. (2014). Durability properties and microstructure of ground granulated blast furnace slag cement concrete. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, 8(2), pp. 157–164.