

УДК 666.952

*Дворкін Л. Й., доктор техн. наук, професор,  
Дворкін О.Л., доктор техн. наук, професор,  
Гарніцький Ю.В., канд. техн. наук, доцент,  
Чорна І.В., аспірант, Марчук В.В., аспірант  
Національний університет водного господарства та  
природокористування, м. Рівне*

## **ВИСОКОМІЦНІ БЕТОНИ НА ЦЕМЕНТАХ НИЗЬКОЇ ВОДОПОТРЕБИ З ВИКОРИСТАННЯМ ПИЛОВИДНИХ ВІДХОДІВ ПРОМИСЛОВОСТІ**

У сучасному будівництві все більшого поширення набувають високоякісні бетони (high-performance concretes), які характеризуються високою міцністю (80...120 МПа на стиск, 10...30 МПа на розтяг), підвищеними щільністю, водонепроникністю, морозо- та корозійною стійкістю, здатністю до самоущільнення. Їх використовують, в першу чергу, при зведенні унікальних споруд, таких як великопрогонові мости, бурові платформи чи резервуари для зберігання рідин і газів під тиском. Однак високоміцні бетони цілком доцільно застосовувати і для масових будівель і конструкцій як монолітних, так і збірних. Зокрема, ферми, балки і плити перекриттів з бетонів класів В40...В50 масово виготовлялись ще в 70-ті роки минулого століття. Підвищення міцності бетону у конструкціях сприяє зменшенню розмірів їхнього поперечного перерізу та витрати арматури, що позитивно позначається на масі та собівартості споруд, зменшує навантаження від неї на інші елементи.

Однак підвищений вміст клінкеру у високоміцних бетонах суттєво збільшує паливо- та енергомісткість портландцементу і, відповідно, бетону на його основі. Зменшити витрату цементу можна при підвищенні його активності, однак на сьогодні цементна промисловість певною мірою вичерпала традиційні шляхи для цього. З останньої редакції ДСТУ Б В.2.7-46 навіть виключені марки вище М500. Хоча в ДСТУ Б EN 197-1:2008 передбачений клас 52,5 (аналог марки М600), однак ні в Україні, ні в Європі він масово не випускається. Забезпечення високих будівельно-технічних властивостей сучасного бетону виконується за рахунок суттєвого ускладнення та здороження технології його виготовлення, зокрема шляхом введення високоактивних мінеральних (мікрокремнезем) та хімічних (гіперпластифікатори) добавок, застосуванням високоякісних заповнювачів із заданою гранулометриєю.

**Підвищення активності** при одночасному зменшенні вмісту клінкеру в цементі можливе при його тонкому помелі до питомої поверхні 5000...7000 см<sup>2</sup>/г. Тонкомелені цементы (ultrafine cements) з розміром частинок до 10 нм дозволяють підвищити активність і зменшити вміст клінкерної складової, однак при помітному збільшенні нормальної густоти. Тому найбільш перспективними в'язучими для сучасних високоміцних бетонів видаються запропоновані в середині 80-х років цементы низької водопотреби (ЦНВ) [1, 2]. Отримані сумісним помелом портландцементного клінкеру (чи товарного цементу) та двоводного гіпсу з мінеральною добавкою і суперпластифікатором, вони дозволяють зберегти переваги тонкомелених цементів при суттєвому зниженні їх водопотреби до НГ=16...18%. Застосування ЦНВ фактично повертає технологію сучасного бетону до класичної трьохкомпонентної схеми – в'язуче, заповнювачі, вода, при цьому надавши йому принципово нових властивостей.

Традиційно в якості наповнювача ЦНВ застосовують кварцовий пісок, рідше карбонатний наповнювач у кількості 30...70%. Хоча найкращі результати з точки зору міцності на стиск як в'язучого, так і бетонів були отримані [3] при використанні активних наповнювачів – доменного шлаку та золи-виносу, однак у подальшому бетони на таких ЦНВ системно не досліджувались. Застосування золи-виносу чи інших пилоподібних техногенних продуктів в якості компонента ЦНВ доцільне також з тієї причини, що їх висока дисперсність суттєво знижує енергозатрати на помел. Одним з таких тонкодисперсних компонентів, який у великій кількості накопичується на цементних заводах, є пил-виносу обертових печей, відібраний з відхідних газів у електрофільтрах (ЦП).

**Метою** даної роботи було встановлення оптимальних параметрів складу цементів низької водопотреби, які містять техногенні пилоподібні продукти – золу-виносу та цементний пил, а також дослідження властивостей високоміцних бетонів з використанням пропонуваніх ЦНВ.

У якості вихідних використовували матеріали, характерні для ПАТ «Волинь-цемент» - портландцемент ПЦ І-500, цементний пил, доменний гранульований шлак Криворізького металургійного комбінату, а також золу-виносу Бурштинської ТЕС. Усереднений хімічний склад матеріалів та сировинного шламу ПАТ «Волинь-цемент» наведений у табл.1.

**Таблиця 1 - Хімічний склад вихідних матеріалів**

Назва матеріалу	Вміст оксидів, %									
	в.п.п.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaOв
Сировинний шлам	-	20,80	5,25	4,113	67,95	0,54	0,59	-	-	-
Клінкер	-	21,80	5,32	4,11	66,80	0,95	0,63	0,54	0,42	-
Пил електрофільтрів	24,07	12,22	3,41	2,05	49,01	0,84	5,29	2,78	0,55	3,10
Зола-виносу	5,1	84,5			2,1	2,0	2,3	1,2		2,5
Доменний шлак		22,47	5,26	4,07	66,18	0,62	0,36	0,29		0,32

Мінералогічний склад клінкеру наступний: C<sub>3</sub>S – 57,10 % C<sub>2</sub>S – 21,27 %, C<sub>3</sub>A – 6,87 %, C<sub>4</sub>AF – 12,19 %. У складі пилу міститься до 20 % клінкерних мінералів; з них двокальцієвого силікату β- і γ-модифікацій - 8...10, двокальцієвого фериту і чотирьохкальцієвого алюмофериту - 10...12, вільного оксиду кальцію - 2...14, лугів - 1...8 %. Основна маса пилу складається з суміші обпаленої глини і вапняку, що не розклався.

Основним способом утилізації пилу в цементній промисловості є повторне введення його в сировинну суміш. Цей спосіб не є досить ефективним, оскільки при поверненні пил повторно нагрівається, не використовується його активність і дисперсність. Якість клінкеру знижується за наявності в пилові великої кількості лугів. При випаленні клінкеру за мокрим способом пил сприяє утворенню шламових кілець, особливо при коливанні хімічного складу сировинної суміші, при нерівномірному живленні сировинною сумішшю і паливом, непостійності зернового складу шихти і твердого палива, наявності у складі сировини підвищеної кількості лужних оксидів, сульфатів, оксиду заліза, а також присадки золи палива [4]. У зв'язку із застосуванням нових суперпластифікаторів і вдосконаленням техніки помелу останніми роками досліджувались і інші способи утилізації пилу, а саме використання в якості мінеральної добавки композиційних в'язучих. Такий досвід накопичений, зокрема, у Польщі.

Зола-виносу широко використовується як компонент цементів, бетонів і розчинів. Накопичений значний позитивний досвід її використання, в першу чергу, у бетонах і розчинах [5], а також у композиційних цементах [6]. Вимоги до золи як компонента цементів наведені в ДСТУ Б В.2.7-128:2006 і зводяться, в основному, до обмежень за вмістом вільного CaO (не більше 2,5%), втрат при прожарюванні (≤ 5%) та лужних оксидів (≤ 3%). За першими двома показниками зола Бурштинської ТЕС знаходиться на межі допустимого, однак досвід цементного заводу у м. Миколаїв (Львівська обл.) свідчать про можливість використання цієї золи як активної мінеральної добавки до цементу.

**Основні дослідження в'язучих** були проведені в системах «портландцемент — цементний пил (зола виносу) — доменний гранульований шлак». Досліджували вплив співвідношення портландцемент : пил (зола) : шлак, а також величини питомої поверхні на активність та інші властивості вяжучого, отриманого сумісним помелом вказаних компонентів в присутності суперпластифікаторів нафталінформальдегідного (С-3), акрилатного (Dynamon SP-3) та полікарбоксилатного (Sika VC225) типів. Доменний шлак у складі цих в'язучих виконує роль не тільки активної мінеральної добавки, але також і компенсатора негативного впливу лугів, сірчаного ангідриду і вільного оксиду кальцію. Вказані компоненти пилу та золи не тільки поглинаються шлаком, але й сприяють підвищенню активності останніх.

Дослідження системи «цемент—пил—шлак» виконували із застосуванням математичного планування експерименту. Був реалізований трьохрівневий план  $B_4$  і після статистичної обробки експериментальних результатів отримані математичні моделі (1, 2) міцності на стиск композиційних в'язучих у віці 2 ( $y_1$ ) і 28 ( $y_2$ ) діб у вигляді поліноміальних рівнянь регресії другого порядку. Умови планування експериментів наведені в табл. 2.

**Таблиця 2 - Умови планування експериментів при дослідженні системи «цемент—пил—шлак»**

Фактори	Значення факторів*	Рівні варіювання			Інтервал варіювання
		-1	0	+1	
$X_1$	(П+Ш), %	10	35	60	25
$X_2$	$\frac{П}{П+Ш}$	0	0,5	1	0,5
$X_3$	$S_{\text{пшт}}$ , м <sup>2</sup> /кг	300	450	600	150
$X_4$	СП, %	0	1,3	3	1,5

\* П – пил обертових печей, Ш – доменний гранульований шлак,  $S_{\text{пшт}}$  – питом поверхня, СП – суперпластифікатор С-3.

Аналіз поліноміальних моделей (1, 2), отриманих в результаті обробки експериментальних даних, дозволяє прослідити чітко виражений нелінійний характер впливу досліджуваних чинників на міцність композиційних в'язучих і знайти їх оптимальні значення (рис. 1). З графіків видно, що при вмісті доменного шлаку в цементі 10%, домолі цементу до питомої поверхні 450 м<sup>2</sup>/кг і введенні 1,5 % суперпластифікатора активність в'язучого перевищує 70 МПа, тобто майже в 1,5 рази активність вихідного цементу.

$$y_1 = 21,09 - 5,04X_1 - 2,24X_2 + 1,85X_3 + 1,96X_4 + 0,88X_1^2 - 3,12X_2^2 - 3,62X_3^2 - 1,38X_4^2 - 0,88X_1X_2 - 0,75X_1X_3 + 0,13X_1X_4 - 0,13X_2X_3 + 0,25X_2X_4 + 0,38X_3X_4 \quad (1)$$

$$y_2 = 53,60 - 11,65X_1 - 6,78X_2 + 6,22X_3 + 4,03X_4 + 8,82X_1^2 - 9,68X_2^2 - 3,68X_3^2 - 2,18X_4^2 - 5,81X_1X_2 - 0,94X_1X_3 - 1,06X_2X_3 - 0,56X_2X_4 + 0,81X_3X_4 \quad (2)$$

Підвищення вмісту суперпластифікатора до 3% і питомої поверхні в'язучого до 600 м<sup>2</sup>/кг приводить до порівняно невисокого додаткового приросту активності.

Наповнення в'язучого мінеральною добавкою закономірно приводить до зниження міцності цементу (рис. 1а, д). Найбільш інтенсивне падіння міцності цементу має місце в тому випадку, коли мінеральна добавка вміщує лише пил обертових печей. При введенні 60% пилу клінкеровипалювальних печей активність цементу знижується майже в 3,5 рази – від 51 до 15 МПа. Домол наповненого пиллом цементу і введення добавки суперпластифікатора дозволяє підвищити міцність в'язучого до 30 МПа.

Ефект зниження міцності при наповненні цементу доменним шлаком і композицією шлаку та пилу є істотно меншим, ніж лише пиллом, особливо при підвищенні тонкості помелу і введенні добавки суперпластифікатора (рис. 1а,г).

Оптимальне співвідношення пилу і шлаку в пилошлаковому компоненті в'язучого змінюється залежно від його загального вмісту у в'язучому. При загальному вмісті композиційної мінеральної добавки 50...60% оптимальне співвідношення в ньому пилу і шлаку наближається до одиниці.

Аналіз експериментальних результатів дозволяє стверджувати можливість заміни до 50% клінкеру в портландцементі композиційною мінеральною добавкою без зниження активності цементу при його домолі до питомої поверхні 450...500 м<sup>2</sup>/кг і введенні суперпластифікатора типу

C-3 в кількості 1,5...2 %. Нормальна густина такого в'язучого знаходиться в межах 20...22 %. Воно характеризується швидким наростанням міцності, яка вже в 2-х добовому віці досягає 50% марочної (рис. 1г). Рання міцність цементу практично лінійно знижується із збільшенням вмісту в ньому пилу, при введенні композиційної добавки негативний вплив збільшення співвідношення пил: шлак відчувається тим раніше, чим більше їхній сумарний вміст. При досягненні питомої поверхні в'язучого більше 450 м<sup>2</sup>/кг її вплив на ранню міцність стабілізується. Вплив добавки суперпластифікатора в найбільшій мірі відчувається при дозуваннях в межах 1,3...1,5 % від маси в'язучого.

Проведені дослідження дозволили експериментально встановити можливість отримання композиційних високоміцних швидкотвердіючих цементів низької водопотреби з використанням пилу обертових печей і доменного гранульованого шлаку.

Дослідження в системі «цемент – зола – шлак» проводились при попередньо встановленому оптимальному співвідношенні компонентів 4: 3 : 1 (50% цементного клінкеру, 38,5% золи і 12,5% шлаку). Варіювали вміст суперпластифікаторів та питому поверхню в'язучого. Залежності міцності ЦНВ, який містив золу-виносу, на стиск і згин від питомої поверхні наведені на рис. 2.

Аналізуючи графіки приходимо до висновку, що збільшення питомої поверхні понад 5000 см<sup>2</sup>/г призводить до збільшення міцності на стиск і згин в усі терміни твердіння. Однак при питомій поверхні близько 7500 см<sup>2</sup>/г спостерігається, в основному, збільшення ранньої міцності, але у віці 28 діб міцність зростає незначно. Тому висока дисперсність в'язучого доцільна у випадках, коли необхідно забезпечити високу ранню міцність. Підвищена дисперсність ЦНВ у віці 28 діб краще проявляється на його активності, ніж на міцності на згин, а у ранньому віці навпаки.

Для підтвердження доцільності використання золи-виносу Бурштинської ТЕС як компонента ЦНВ у ряді дослідних складів її замінювали на кварцовий пісок (рис. 3.). Зростання активності ЦНВ-50, яке містить 38 % золи-виносу у віці 28 діб становить 25-30% у порівнянні з аналогічним ЦНВ, яке містить таку ж кількість кварцового піску. У ранньому віці вид наповнювача має незначний вплив на активність ЦНВ.

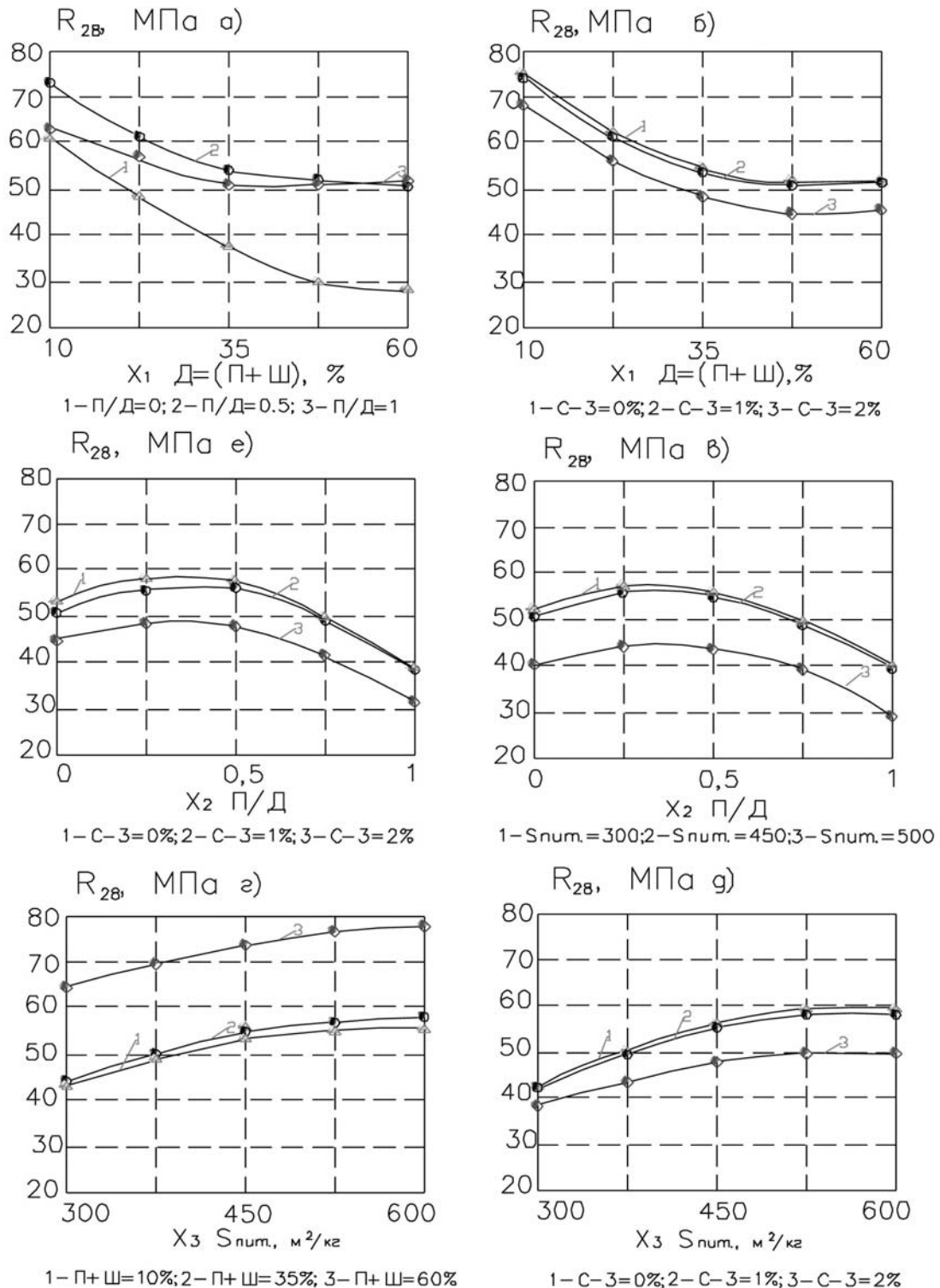
При проведенні дослідів було встановлено, що з усіх суперпластифікаторів найвищу міцність на стиск та згин отримали при використанні суперпластифікатора полікарбоксилатного типу Sika VC 225. Це пояснюється тим, що даний суперпластифікатор має найвищу водоредуруючу здатність, що виражається на зменшенні НГ і В/Ц-відношення. Зокрема, при використанні суперпластифікатора Sika ViscoCrete225 у кількості 0,35% НГ знижується з 27% до 22,5%, а водоцементне відношення – з 0,42 до 0,33. Збільшення вмісту суперпластифікатора до 1 % призводить до зниження НГ до 17%, а В/Ц до 0,23.

На рис. 4 наведена залежність міцності на стиск і згин ЦНВ від типу і витрати добавки суперпластифікатора при однаковій тривалості помолу.

Аналізуючи наступні графіки приходимо до висновку, що оптимальна витрата суперпластифікатора полікарбоксилатного типу в складі ЦНВ становить 0,7%, що призводить до збільшення активності вихідного цементу (до помолу) в 2...2,2 рази в усі терміни. Подальше збільшення кількості добавки недоцільне, тому що міцність практично не зростає. Міцність на згин набагато менше залежить від витрати суперпластифікатора і практично не змінюється при збільшенні його витрати від 0,35% до 1% при цьому початкова міцність зростає на 25...40%. Суперпластифікатори акрилатного і нафталінформальдегідного типу помітно менш ефективні, ніж добавки полікарбоксилатного типу при однаковому вмісті у в'язучому.

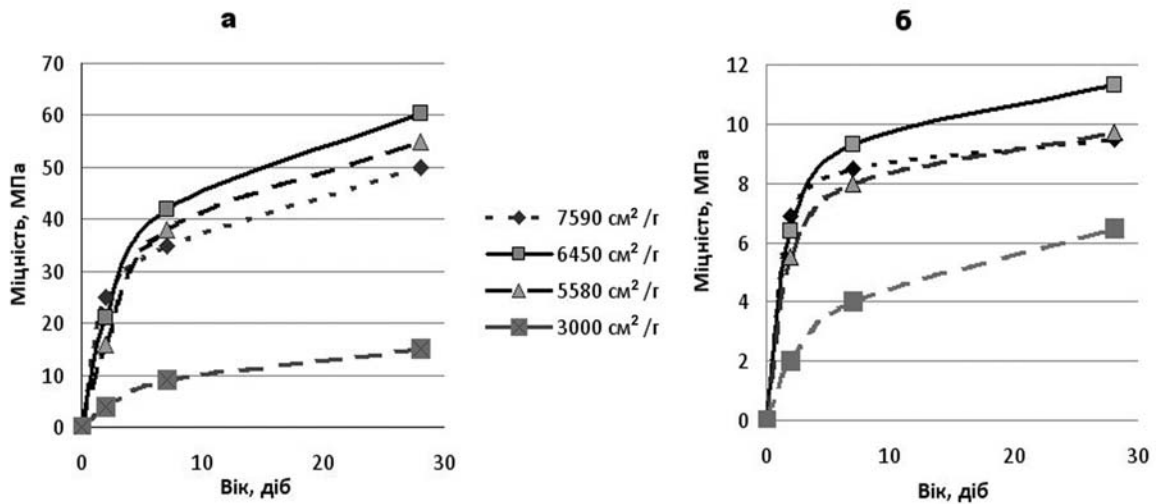
Таким чином, виконані дослідження підтвердили доцільність використання золи-виносу Бурштинської ТЕС як компонента ЦНВ, дозволили встановити оптимальне співвідношення компонентів у в'язучому, тонкість його помелу та витрату суперпластифікатора.

Після встановлення раціонального складу в'язучого досліджували можливість отримання високоміцних бетонів на його основі. В якості заповнювачів використовували гранітний щебінь Вирівського кар'єру фракцій 5-10 та 10-20 мм, а також кварцовий пісок з модулем крупності 1,9 і вмістом відмулюваних домішок до 2%. Співвідношення пісок : щебінь встановлювали експериментально з умови мінімальної пористості суміші заповнювачів, співвідношення ЦНВ : заповнювач приймалось постійним і становило близько 1 : 4.

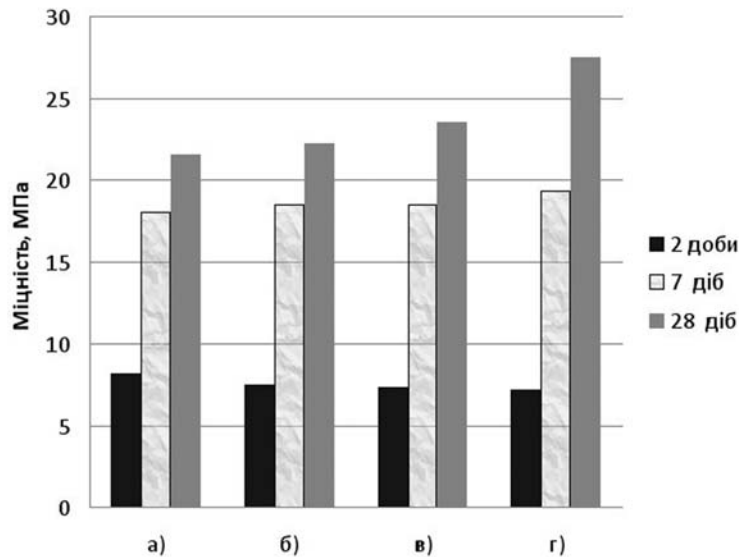


**Рисунок 1 - Залежність міцності на стиск у віці 28 діб ( $R_{28}$ ) ЦНВ, який містить цементний пил, від технологічних факторів**

Встановлено, що кінетика твердіння бетонів на основі обох композиційних ЦНВ істотно відрізняється від характеру наростання міцності бетону з ізопластичних сумішей, у які суперпластифікатор вводився традиційною технологією при замішуванні. Вона характеризується інтенсивним набором міцності вже через кілька годин.



**Рисунок 2 - Залежність міцності ЦНВ, який містить зола-виносу, від питомої поверхні: а) на стиск; б) на згин**



**Рисунок 3 - Активність ЦНВ у віці 2, 7, 28 діб при застосуванні різних наповнювачів:**

- а) в якості наповнювача кварцовий пісок без добавки СП;
- б) в якості наповнювача кварцовий пісок з добавкою СП SP-3 (1%);
- в) в якості наповнювача зола-виносу без добавки СП;
- г) в якості наповнювача зола-виносу з добавкою СП SP-3 (1%)

Експериментальні дані показують, що збільшення вмісту наповнювачів у в'язучому для бетонів в межах 30...60% незначно зменшує міцність у віці 28 діб при оптимальних значеннях В/Ц та вмісту суперпластифікатора. Так, при сумарному вмісті добавок пилу та шлаку 40 % у складі в'язучого міцність на 28 добу складає 58 МПа, а при 60% - 48 МПа. Схожі результати отримані для зольного ЦНВ при його вмісті 30...50 %. Отримані показники міцності суттєво перевищують значення для контрольних зразків, виготовлених на вихідному цементі, що використовувався для виготовлення ЦНВ. Це пояснюється покращенням стану контактної зони на межі поділу «цементний камінь-заповнювач», а також складу і структури новоутворень у цій зоні.

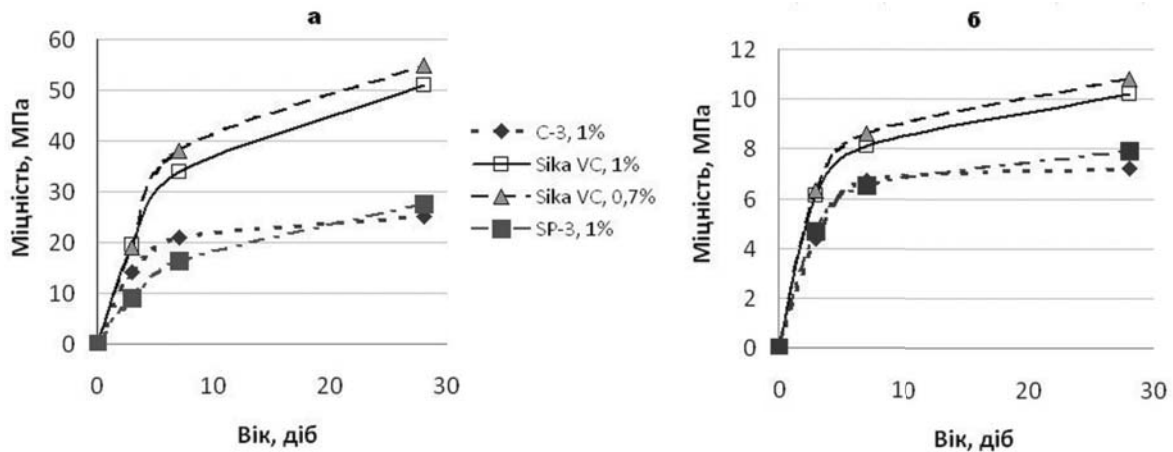


Рисунок 4 - Залежність міцності на стиск і згин від типу і витрати добавки суперпластифікатора

В ході досліджень встановлені оптимальні В/Ц та визначені фізико-механічні властивості жорстких та литих бетонних сумішей на основі ЦНВ. Деякі з отриманих результатів наведені в табл. 3 та на рис. 5.

З отриманих даних відслідковується лінійний характер зміни міцності зі збільшенням вмісту СП до певної оптимальної межі у литих сумішах. У жорстких сумішах вплив вмісту суперпластифікатора відчутний слабше. Витрата в'язучого в межах 405-500 кг на м<sup>3</sup> бетонної суміші підтверджує економічну доцільність використання ЦНВ, що вміщує лише 40-50% портландцементу, у виробництві бетонів.

Одним із критеріїв ефективності використання цементу в бетоні може бути відношення витрати цементного клінкеру в 1 м<sup>3</sup> бетону до його міцності (кг/МПа). Для бетонів міцністю 35-40 МПа цей критерій лежить в межах 12-14 [7], для бетонів міцністю 60-80 МПа з використанням сучасних суперпластифікаторів і мікрокремнезему – в межах 7...10. Для досліджених складів зазначений коефіцієнт лежить в межах 2,5...4, що свідчить про високу ефективність використання в бетоні пропонуваніх цементів низької водопотреби з пиловидними техногенними продуктами.

Таблиця 3 - Результати досліджень бетонів з використанням ЦНВ

Витрата ЦНВ, кг/м <sup>3</sup>	В/Ц	Вид і вміст суперпластифікатора	Рухливість суміші, см	Питома поверхня ЦНВ, см <sup>2</sup> /г	Міцність бетону на стиск, МПа, у віці, діб		
					3	7	28
<b>ЦНВ цемент : піл : шлак складу 3 : 1 : 1</b>							
451	0,35	-	ОК=3	5450	29,1	37,9	52,4
451	0,28	C-3, 1	ОК=3	5500	47,0	55,5	74,4
451	0,25	C-3, 2	ОК=2	4400	49,4	55,0	70,1
406	0,60	-	РК=35	5450	7,3	11,4	22,0
406	0,39	C-3, 1	РК=35	5500	21,3	32,0	45,0
406	0,34	C-3, 2	РК=35	4400	25,0	36,0	54,0
<b>ЦНВ цемент : зола : шлак складу 4 : 3 : 1</b>							
500	0,27	Sika VC225, 1%	РК=32	5580	42,8	58,5	80,5
500	0,27	C-3, 1%	ОК=3	5580	36,5	49,5	64,8
500	0,27	Sika VC225, 0,7%	ОК=2	6450	46,5	63,7	79,1

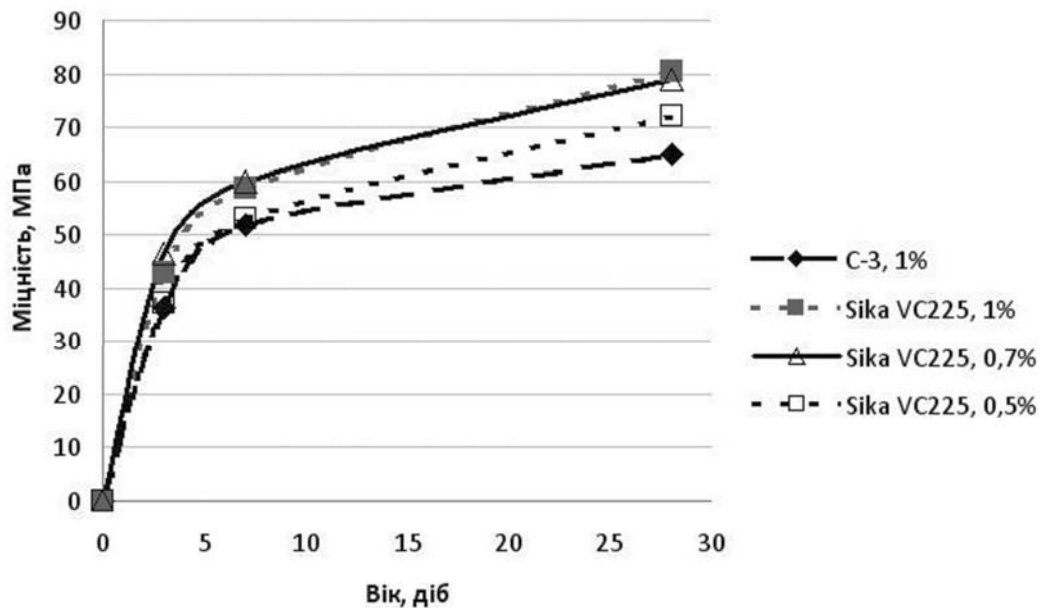


Рисунок 5 - Залежність міцності бетону з використанням зольного ЦНВ на стиск від виду і кількості суперпластифікатора

Таким чином, технологічна доцільність використання цементів низької водопотреби, які містять пилоподібні техногенні продукти для отримання високоміцних бетонів не викликає сумнівів. При заміні до 60% цементного клінкера золою виносу чи цементним пилом з добавкою доменного шлаку вдається отримати композиційні в'язучі активністю 60...70 МПа та бетони міцністю до 80 МПа, в тому числі зі здатністю до самоущільнення.

Економічна доцільність також не викликає сумнівів. Виготовлення ЦНВ включає лише одну додаткову операцію – тонкий помол, максимальна енергоємність якого не перевищує 50 кВт год/т цементу і зменшується при використанні сучасних типів млинів - вібраційних, валкових, струменевих. Для отримання 1 кВт год електроенергії на електростанціях України затрачається від 0,3... 0,37 кг умовного палива, енергозатрати на отримання клінкера становлять 120...140 кг ум.п./т для заводів сухого способу та до 240 кг для заводів мокрого способу [7]. При економії 50% клінкера зменшення енергозатрат на його отримання складе 60...120 кг ум.п./т, а збільшення затрат на помол – 15...19 кг ум.п. Таким чином, зменшення енергозатрат може скласти до 100 кг ум.п./т цементу. Введення суперпластифікатора у ЦНВ не викличе додаткових затрат на бетон, оскільки вміст СП у ЦНВ принципово не відрізняється від його вмісту у сучасних бетонах.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Батраков В.Г., Башлыков Н.Ф., Бабаев Ш.Т. и др. Бетоны на вяжущих низкой водопотребности // Бетон и железобетон. 1988. - №11. - С.4-6.
2. Юдович Б.Э. Цементы низкой водопотребности: новые результаты и перспективы / Б.Э.Юдович и др. // Цемент и его применение.- 2006.- Июль-август.- С.80-84.
3. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. М.: АО «Астра семь», 1998, 768с.
4. Бутт Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов / Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. М., Высш.шк. 1980- 472 с.
5. Дворкин Л.И. Эффективные цементно-зольные бетоны / Дворкин Л.И., Дворкин О.Л., Корнейчук Ю.А.- Ровно. - 1998. - 195 с.
6. Саницький М.А. Структуроутворення композиційних портландцементів з хімічними добавками / Саницький М.А., Шевчук Г.Я., Хаба П.М. // Хімія, технологія речовин та їх застосування.- Вісник Державного університету "Львівська політехніка".- Львів, 1997.- №316.- с.195-197.
7. Дворкин Л.И. Снижение расхода цемента и топлива в производстве сборного железобетона. - Киев: Вища школа, 1985