

Эффективность применения тонкомолотого шлака в составе шлакопортландцемента

И.В. Козлова, О.В. Земскова

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет

Аннотация: Рассмотрены цементные композиции на основе шлакопортландцемента, содержащем в своем составе тонкомолотый шлак. Тонкомолотый шлак получен путем измельчения в лабораторной струйной мельнице, оснащенной автоматическим классификатором. Верхняя граница тонины шлака составила 20 мкм. Установлено, что введение в состав шлакопортландцемента 1-3% тонкомолотого шлака позволило повысить прочностные и структурные характеристики цементного камня в ранние сроки твердения. Для обеспечения стабилизирующего действия тонкомолотых частиц шлака в цементной матрице, цементные составы затворялись водой с добавлением пластификатора на сульфонафталинформальдегидной основе в количестве 0,5% от содержания цемента. В ходе исследований установлено, что прочность образцов, содержащих тонкомолотый шлак и пластификатор, в раннем возрасте твердения (1-3 сут) увеличилась на 50%, в марочном возрасте (28 сут) в среднем - на 30%, при этом пористость образцов снизилась на 19% и на 33%, соответственно.

Ключевые слова: тонкомолотый шлак, сверхтонкое измельчение, шлакопортландцемент, пластификатор, цементный камень, прочность, пористость, нормальная плотность, сроки схватывания, степень гидратации.

Доменный гранулированный шлак (ДГШ) является одним из полезных отходов металлургического производства, который нашел широкое применение в строительной отрасли. ДГШ традиционно используется для производства шлакопортландцемента (ШПЦ) [1, 2], в качестве вяжущего для производства конструкционного бетона [3, 4], в производстве композитов для укрепления слоев дорожных одежд в дорожном и аэродромном строительстве [5], в качестве сырья для производства шлаковаты [6, 7].

Самый распространенный строительный материал, для производства которого используется шлак, является шлакопортландцемент. ШПЦ обладает повышенной коррозионной устойчивостью, водостойкостью, низкой изотермией, жаростойкостью, низкой усадкой [8-10].

При ряде преимуществ у ШПЦ есть и недостатки. Во-первых, ШПЦ характеризуется низким набором прочности, особенно в начальные сроки твердения, во-вторых, обладает пониженной морозостойкостью.

Устранением указанных недостатков занимаются многие ученые. Для повышения морозостойкости в состав ШПЦ вводятся различные химические добавки, позволяющие существенно снизить водоцементное отношение при затворении ШПЦ [11]. В работе [4] благодаря оптимально подобранному составу шлака (25-29% CaO, около 25% SiO₂ и 40% Fe₂O₃) получен бетон на основе ШПЦ с морозостойкостью более 500 циклов без признаков разрушения.

Для повышения начальной и марочной прочности ШПЦ используются методы химического и механического воздействия [12,13]. В ряде работ отмечено положительное влияние тонкоизмельченного шлака на эксплуатационные свойства различных материалов [14-16]. Отмечается повышение морозостойкости, прочностных характеристик, уплотнение структуры цементного камня. Например, в работе [16] показан композит, состоящий из портландцемента с измельченным шлаком и активированный щелочью. Этот композит обладает повышенными прочностными характеристиками при отрицательных температурах и может быть использован в зимний период.

Из вышеизложенного следует, что существенным недостатком ШПЦ является медленный набор прочности и для его повышения необходимо использовать методы химического и механического воздействия. На основании проведенного анализа литературных источников, в настоящей работе предполагается повысить начальную и марочную прочность ШПЦ за счет использования тонкомолотого шлака и пластифицирующих добавок.

В настоящей работе объектом исследования являются цементные составы, приготовленные на основе ШПЦ и тонкомолотого шлака.

Для их получения использовались портландцементный клинкер, ДГШ, гипсовый камень.

ШПЦ готовили в лабораторных условиях путем совместного помола в шаровой мельнице портландцементного клинкера (60%), ДГШ (40%) и гипса (5% сверх 100%). Химический состав используемых материалов приведен в таблице 1, минералогический состав клинкера и фазовый состав ДГШ представлен в таблице 2.

Таблица 1

Химический состав материалов для производства ШПЦ

Материал	Содержание (%)							
	ППП	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Прочие
Портландцементный клинкер	0,92	62,75	20,10	4,56	8,72	1,99	0,57	1,58
Гипс	22,18	31,84	2,08	0,27	0,26	1,74	40,91	0,72
ДГШ	-	45,40	38,20	8,10	3,20	0,8	0,49	3,81

Таблица 2

Минералогический состав клинкера и фазовый состав ДГШ

Портландцементный клинкер				ДГШ	
Минералогический состав (%)				Фазовый состав (%)	
C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Стекло	Кристаллическая фаза
60,00	21,00	3,00	12,00	93,20	6,80

Тонкомолотый шлак получали в лабораторной струйной мельнице путем измельчения ДГШ до размера частиц 20 мкм. Струйная мельница оснащена автоматическим классификатором, позволяющим установить требуемую тонину измельчаемого материала. Фракционный состав тонкомолотого шлака представлен в таблице 3.

Цементные составы получали путем смешивания в керамической мельнице ШПЦ и тонкомолотого шлака. Содержание тонкомолотого шлака в составе ШПЦ составляет 1, 3, 5% от содержания цемента.

Таблица 3

Фракционный состав тонкомолотого шлака

Размер частиц, мкм	0-1	1-5	5-7	7-10	10-15	15-20	20-30
Содержание фракций, масс.%	9,0	37,0	17,0	14,0	10,0	8,0	5,0

Для обеспечения стабилизации тонкомолотого шлака в составе шлакопортландцементной системы использовалась пластифицирующая добавка на сульфонафталинформальдегидной основе (ПД). Пластификатор вводился в шлакоцементный состав в количестве 0,5% от его содержания вместе с водой затворения ($pH=6.7$).

Строительно-технические и физико-механические характеристики цементов определяли по Межгосударственному стандарту ГОСТ 30744-2001. Пористость образцов определялась объемно-весовым пикнометрическим методом.

В ходе эксперимента были проведены исследования строительно-технических (табл.4), физико-механических (рис. 1) и структурных характеристик образцов (рис. 2).

Все представленные результаты образцов ШПЦ с добавкой тонкомолотого шлака, стабилизированного пластификатором рассматриваются по отношению к контрольному образцу, содержащему только пластификатор. Результаты исследований ШПЦ с тонкомолотым шлаком без применения пластификатора представлены нами в работе [17].

Из приведенных данных в таблице 4 следует, что водоцементное отношение незначительно увеличилось, сроки схватывания замедляются. Чем выше концентрация тонкомолотого шлака, тем значительно замедляется схватывание образцов.

5% добавки шлака замедляет начало и конец схватывания образцов на 16%. Это связано с тем, что шлак участвует в процессе гидратации

цементной системы после образования гидроксида кальция, являющегося активатором его твердения.

Таблица 4

Строительно-технические свойства цементного теста

Содержание тонкомолотого шлака, %	Нормальная густота*, %	Сроки схватывания цементного теста*, ч:мин	
		Начало	Конец
-	23,0	2:40	3:30
1	23,5	2:55	3:55
3	23,5	3:00	4:00
5	23,5	3:10	4:10

*С учетом 0,5% пластификатора

Из графика, представленного на рис. 1, следует, что все образцы, содержащие тонкомолотый шлак и пластифицирующую добавку, имеют более высокую прочность, чем у контрольного образца. Однако введение 5% тонкомолотого шлака дает наименьший прирост прочности в сравнении с образцами, содержащими 1-3% тонкомолотого шлака. В начальные сроки твердения прочность у образцов с добавкой тонкомолотого шлака и пластификатора выше в среднем на 50%, в марочном возрасте – на 30%.

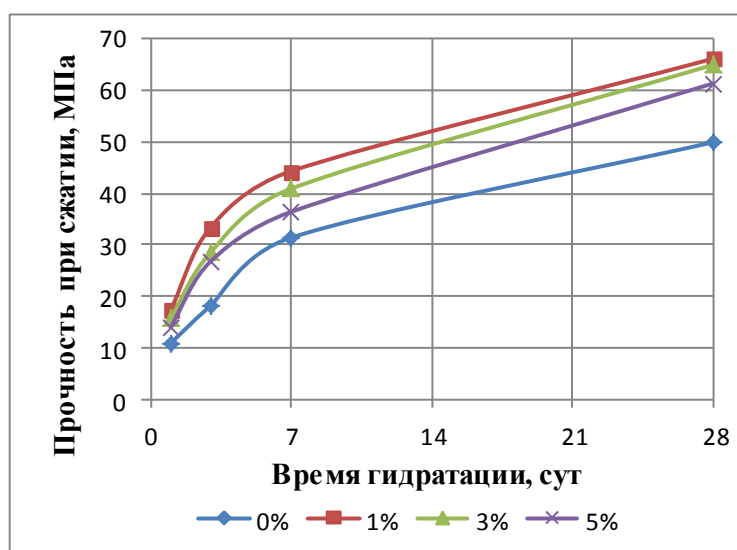


Рис. 1. Зависимость прочности образцов от времени гидратации

Полученные результаты по прочности свидетельствуют о том, что введение пластификатора с водой затворения в цементный состав позволяет добиться равномерности распределения тонкомолотого шлака в его объеме. Также это доказывают исследования протекания гидратационных процессов и уплотнения структуры образцов с тонкомолотым шлаком и пластификатором (рис. 2).

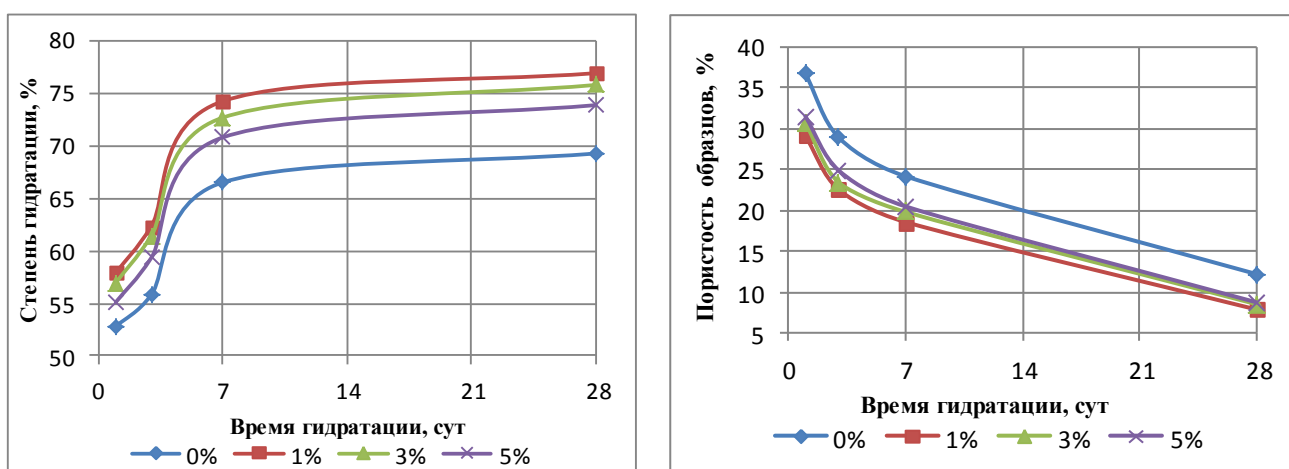


Рис.2 Зависимость структурных характеристик от времени гидратации:

а) степень гидратации; б) пористость

Во всех образцах, содержащих пластификатор и добавку тонкомолотого шлака, наблюдается увеличение степени гидратации и снижение пористости по сравнению с контрольным образцом.

Результаты исследований показали, что степень гидратации образцов с добавкой тонкомолотого шлака 1-3% увеличивается на 10%; с 5% тонкомолотого шлака – на 7%.

Пористость образцов с 1-3% тонкомолотого шлака и пластификатора в начальные сроки уменьшилась на 19%, с 5% добавки – на 14%. В марочном возрасте 1-3 % тонкомолотого шлака в присутствии пластификатора снижают пористость в среднем на 33%; 5% добавки уменьшают пористость на 28%.

Таким образом, наименьшее значение степени гидратации, пористости, а также прочности на сжатие имеют образцы с добавкой тонкомолотого шлака 5%. Следовательно, 5% добавки в цементном составе можно пренебречь. Оптимальная концентрация тонкомолотого шлака составляет 1-3% от содержания цемента.

Полученные результаты исследований позволяют сделать вывод, что целесообразно в состав ШПЦ вводить тонкомолотый шлак и стабилизировать его в объеме цементной матрицы пластифицирующей добавкой. При твердении цементного состава образуется конденсационно-кристаллизационная структура, в которой тонкомолотый шлак, стабилизированный пластификатором, концентрирует вокруг себя кристаллогидратные новообразования, что приводит к ускорению гидратационных процессов, уплотнению структуры и, как следствие, ускорению набора прочности цементного камня.

В заключение хотелось бы отметить следующее.

Проведенные исследования показали, что цементные составы на основе ШПЦ и тонкомолотого шлака при затворении их водой с пластификатором, способствуют повышению физико-механических и структурных характеристик цементного камня. Прочность при сжатии цементного камня, содержащего 1-3% добавки и 0,5% пластификатора, в среднем увеличилась в первые сутки твердения на 50%, в марочном возрасте на 30%. При рассмотрении пористости структуры цементного камня с содержанием 1-3% тонкомолотого шлака и 0,5% пластификатора отмечается ее снижение в начальные сроки твердения на 19% и на 33% в марочном возрасте. 5% добавки и 0,5% пластификатора также позволяют повысить характеристики цементного камня, но в меньшей степени, чем с добавкой тонкомолотого шлака 1-3% и пластификатора. Таким образом, рекомендуемое содержание тонкомолотого шлака в составе ШПЦ составляет 1-3%.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что тонкомолотый шлак в составе ШПЦ при твердении в водно-полимерной среде (вода затворения с добавлением пластификатора) способен сконцентрировать вокруг себя кристаллогидратные новообразования и обеспечить ускорение процесса гидратации и, соответственно, ускорение набора прочности шлакопортландцементных образцов.

Литература

1. Абдуллина Л.Ш., Тайсина С.М. Получение вторичного сырья при рециклинге отходов металлургического производства // Технологии металлургии, машиностроения и материалообработки. 2022. № 21. С. 246-257.
2. Малахин С.С., Кривобородов Ю.Р. Влияние дисперсности шлака на свойства портландцемента // Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. 32. № 2 (198). С. 114-116.
3. Крамар Л.Я., Иванов И.М. Быстротвердеющий, высокопрочный и морозостойкий бетон на основе шлакопортландцемента // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Строительство и архитектура. 2021. Т. 21. № 1. С. 48-53.
4. Овчаренко Г.И. Высокоморозостойкий шлакосодержащий цементный бетон // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2017. №11-12 (707-708). С. 15-21.
5. Иванов И.М., Крамар Л.Я., Кирсанова А.А. Бетон на основе шлакопортландцемента для дорожных и аэродромных покрытий // Цемент и его применение. 2019. №2. С. 96-102.
6. Набоко Е.П. Пути утилизации доменного шлака // Актуальные вопросы современной науки. 2013. № 27. С. 184-193.

7. Русских В.П., Кравченко В.П. Производство шлаковой ваты из доменных шлаков // Вестник Приазовского государственного технического университета. Серия: Технические науки. 2016. №32. С. 20-25.
 8. Короткова А. Особенности производства бетонной смеси на основе сульфатостойкого шлакопортландцемента // Технологии бетонов. 2019. № 7-8 (156-157). С. 8-9.
 9. Рахимова Г.М., Садирбаева А.М., Сыздыкова С.У.Б. Жаростойкий бетон на основе промышленных отходов // Эпоха науки. 2019. №20. С. 188-193.
 10. Олесько М. Влияние размера частиц гранулированного доменного шлака на гидратацию шлакопортландцемента и его свойства // Цемент и его применение. 2018. №6. С. 86-92.
 11. Хоботова Э.Б. Использование доменных шлаков ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» в производстве вяжущих веществ // Экология и промышленность. 2016. №4 (49). С. 66-71.
 12. Smirnova O.M., Potyomkin D.A. Influence of ground granulated blast furnace slag properties on the superplasticizers effect // International Journal of Civil Engineering and Technology (IJCIET). 2018.Vol. 9. № 7. Pp. 874–880.
 13. Циммер Д., Дроль К., Пауль М. Влияние добавок, вводимых при измельчении шлака, на раннюю прочность и гидратацию шлакопортландцемента // Цемент и его применение. 2016. №5. С. 74-79.
 14. Zhang J.J, Sun G.W., Wang C.H., Zhang Y., Wang P.S., Yan N. Activation effects and micro quantitative characterization of high-volume ground granulated blast furnace slag in cement-based composites // Cement & Concrete composites. 2020. Vol. 109. № 103556. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2020.103556.
-

15. Козлова И.В., Нечаев К.В. Влияние тонкомолотого шлака на свойства цемента с минеральными добавками // Техника и технология силикатов. 2018. Т.25. №4. С. 109-114.

16. Zhang G., Yang H.L., Ju C., Yang Y.Z. Novel selection of environment-friendly cementitious materials for winter construction: Alkali-activated slag/Portland cement // Journal of cleaner production. 2020. Vol. 258. № 120592. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.120592.

17. Самченко С.В., Земскова О.В., Козлова И.В. Влияние дисперсности шлакового компонента на свойства шлакопортландцемента // Техника и технология силикатов. 2016. Т. 23. № 2. С.19-23.

References

1. Abdullina L.Sh., Tajsina S.M. Tehnologii metallurgii, mashinostroenija i materialoobrabotki. 2022. № 21. pp. 246-257.

2. Malahin S.S., Krivoborodov Ju.R. Uspehi v himii i himicheskoy tehnologii. 2018. Т. 32. № 2 (198). pp. 114-116.

3. Kramar L.Ja., Ivanov I.M. Vestnik Juzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Serija: Stroitel'stvo i arhitektura. 2021. Т. 21. № 1. pp. 48-53.

4. Ovcharenko G.I. Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Stroitel'stvo.2017. №11-12 (707-708). pp. 15-21.

5. Ivanov I.M., Kramar L.Ja., Kirsanova A.A. Cement i ego primenenie. 2019. №2. pp. 96-102.

6. Naboko E.P. Aktual'nye voprosy sovremennoj nauki. 2013. № 27. pp. 184-193.

7. Russkih V.P., Kravchenko V.P. Vestnik Priazovskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta. Serija: Tehničeskie nauki. 2016. №32. pp. 20-25.

8. Korotkova A. Tehnologii betonov. 2019. № 7-8 (156-157). S. 8-9.



9. Rahimova G.M., Sadirbaeva A.M., Syzdykova S.U.Y. Jepoha nauki. 2019. №20. pp. 188-193.
10. Oles'ko M. Cement i ego primenenie. 2018. №6. pp. 86-92.
11. Hobotova Je.B. Jekologija i promyshlennost'. 2016. №4 (49). pp. 66-71.
12. Smirnova O.M., Potyomkin D.A. International Journal of Civil Engineering and Technology (IJCET). 2018. Vol. 9. № 7. Pp. 874–880.
13. Cimmer D., Droll' K., Paul' M. Cement i ego primenenie. 2016. №5. pp. 74-79.
14. Zhang J.J, Sun G.W., Wang C.H., Zhang Y., Wang P.S., Yan N. Cement & Concrete composites. 2020. Vol. 109. № 103556. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2020.103556.
15. Kozlova I.V., Nechaev K.V. Tehnika i tehnologija silikatov. .2018. T.25. №4. pp. 109-114.
16. Zhang G., Yang H.L., Ju C., Yang Y.Z. Journal of cleaner production. 2020. Vol. 258. № 120592. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.120592.
17. Samchenko S.V., Zemskova O.V., Kozlova I.V. Tehnika i tehnologija silikatov. 2016. T. 23. № 2. pp.19-23.