

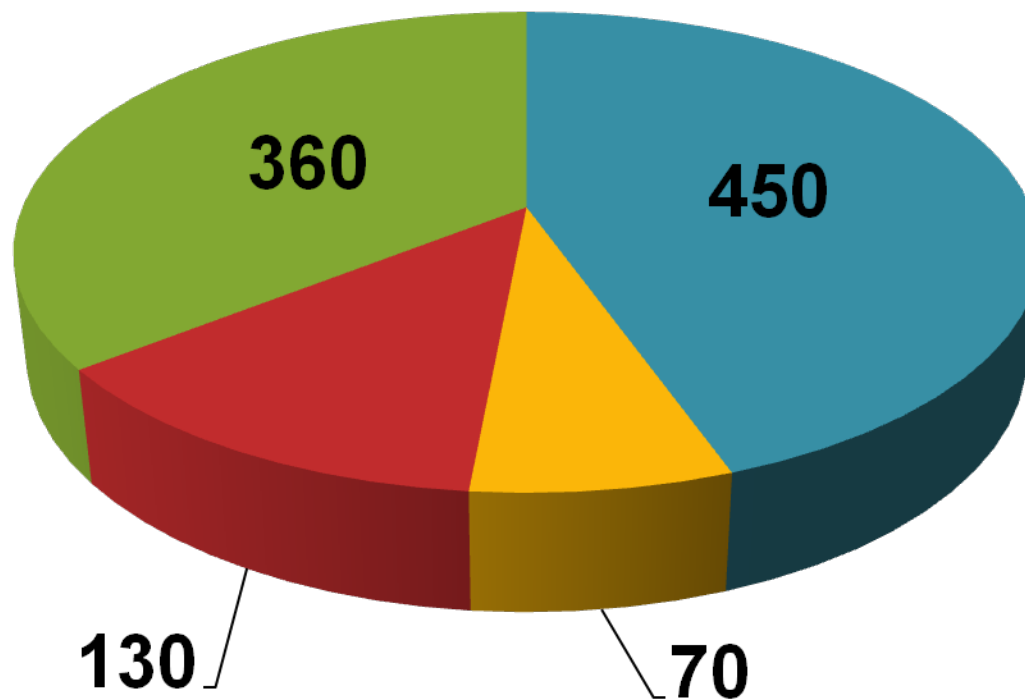
**«Перспективные направления
использования молотых доменных
граншлаков в производствах
цементов, бетонных смесей»**

**Текучёва Елена Васильевна, к.т.н.,
эксперт-практик по производству цемента**

**г.Ростов-на-Дону,
26-27 апреля 2017г.**

АКТУАЛЬНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

**Отвалы различных шлаков в РФ
(млн тонн)**



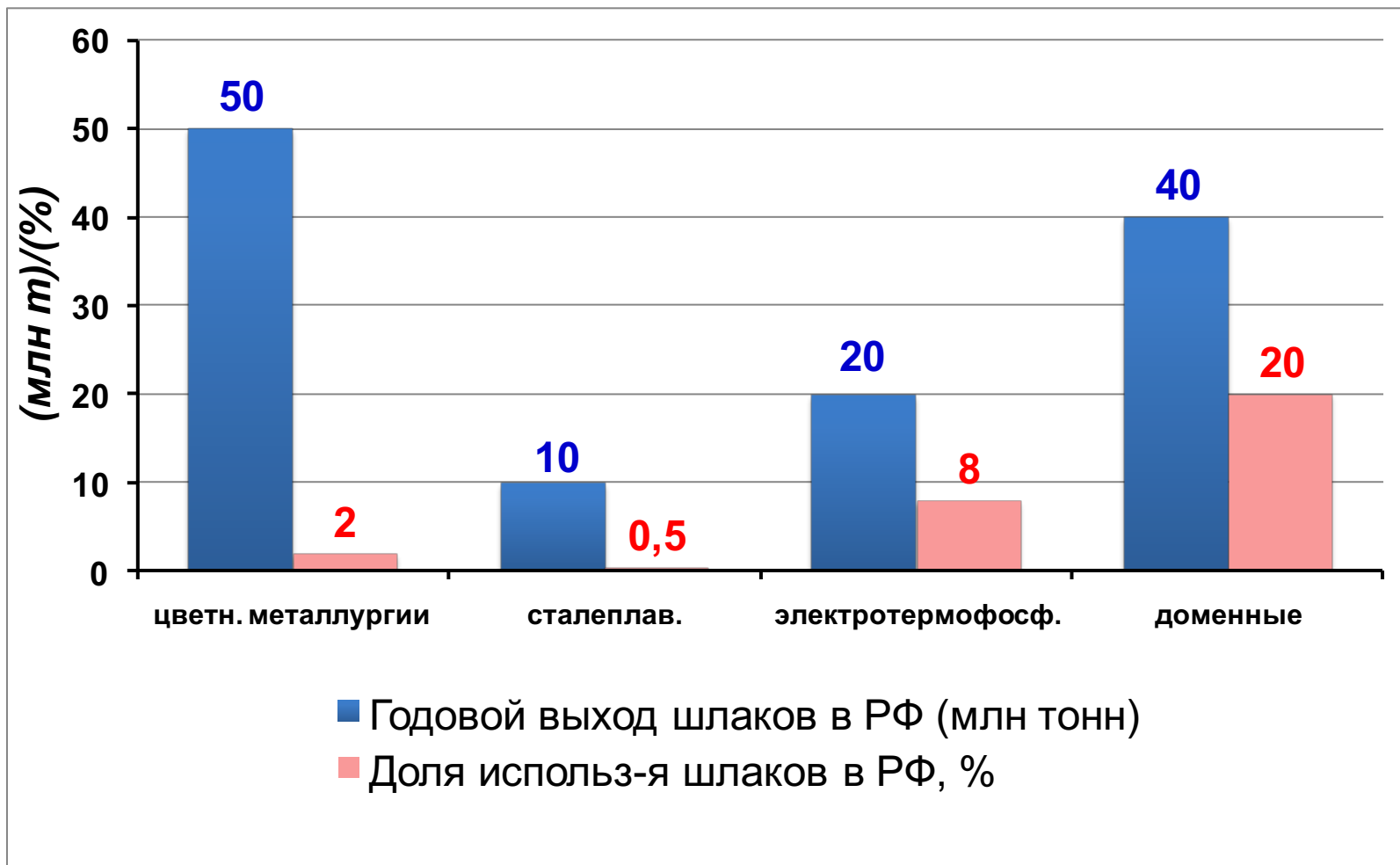
■ цветной металлургии

■ сталеплавильные

■ электротермофосфорные

■ доменные

АКТУАЛЬНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ



АКТУАЛЬНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

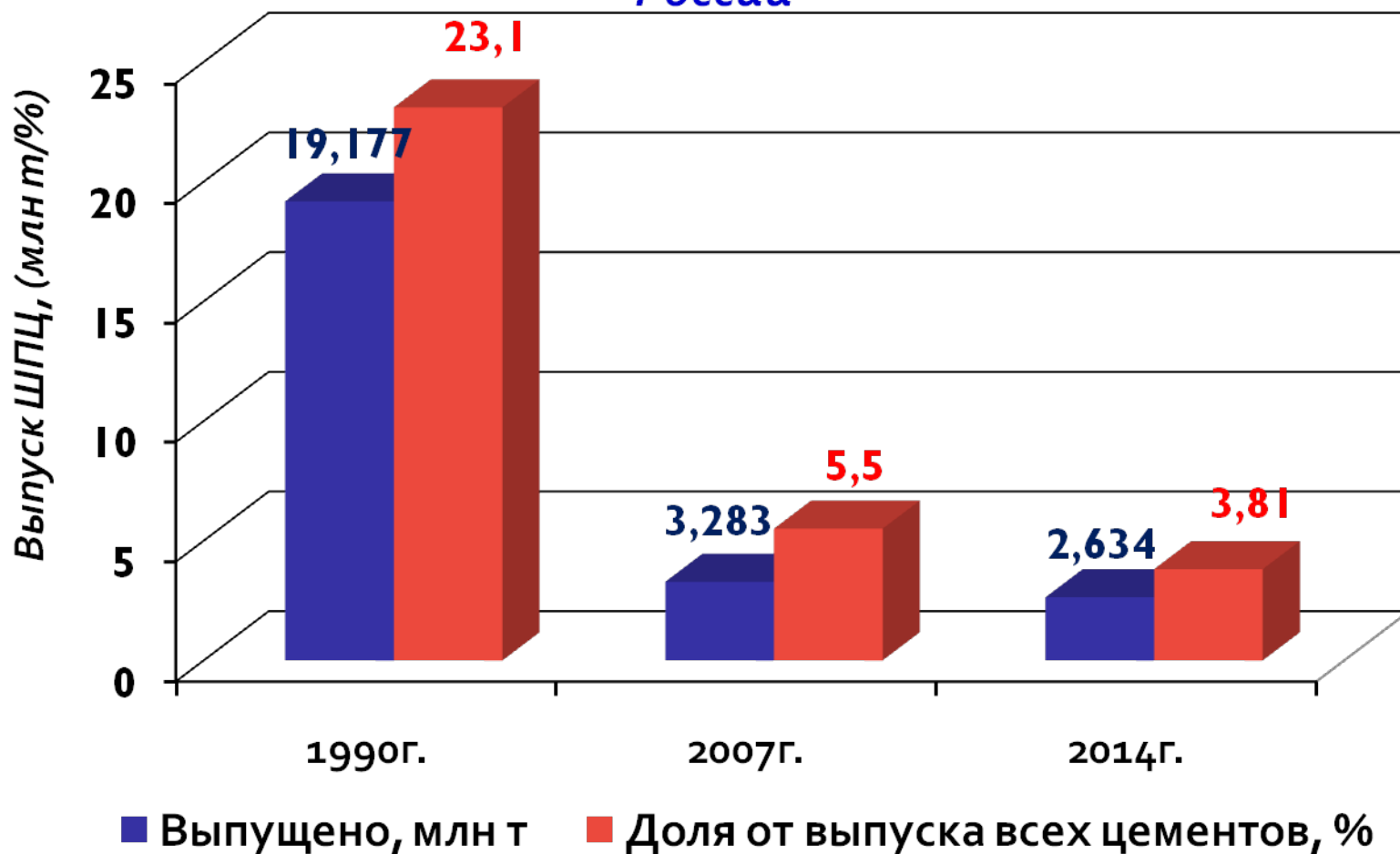
Основные направления применения МОЛОТЫХ ШЛАКОВ

**Производство
шлаковых,
сульфатно-шлаковых
цементов**

**Производство
бетонной смеси
(в качестве
заполнителя)**

АКТУАЛЬНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Динамика производства
шлакопортландцементов общего назначения в
России



АКТУАЛЬНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Основная причина сокращения использования техногенных материалов (доменного граншлака)

Из-за несовершенства правовой базы использование отходов в цементной отрасли РФ за последние 26 лет существенно снизилось, несмотря на имеющиеся научно-технические предпосылки, отечественный и мировой опыт.

ПРАВОВАЯ БАЗА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДГШ В РФ

1. ПРОИЗВОДСТВО ЦЕМЕНТА.

- *ГОСТ 10178-85 "Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия"*
- *ГОСТ 31108-2016 "Цементы общестроительные. Технические условия"*
- *ГОСТ Р 57293-2016/EN-197-1-2011 "Цементы общестроительные. Технические условия"*.
- *ГОСТ 33174-2014 "Дороги автомобильные общего пользования. Цемент. Технические требования"*.
- *ГОСТ 55224-2012 "Цементы для транспортного строительства. Технические условия"*.
- *ГОСТ 3476-74 "Шлаки доменные и электротермофосфорные гранулированные для производства цемента"*.

2. ПРОИЗВОДСТВО БЕТОННОЙ СМЕСИ – БЕТОНА:

- *ГОСТ 26633-2015 "Бетоны тяжёлые и мелкозернистые. Технические условия"*.
- *ГОСТ 56592 "Добавки минеральные для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия"*.

АКТУАЛЬНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МОЛОТОГО ДОМЕННОГО ГРАНШЛАКА:

- Повышение энергоэффективности цементного производства (помол сырья и цемента);**
- Снижение выбросов NO_x и CO_2 в атмосферу;**
- Замещение традиционных сырьевых материалов в бетонной смеси.**

ТЕНДЕНЦИИ ПРОИЗВОДСТВА НОВЫХ ЦЕМЕНТОВ

Сульфатно-шлаковый цемент (СШЦ)

содержит:

1-5% портландского
клинкера

12-18% ангидрида
(сульфатного
заполнителя)

75-85% молотого ДГШ
(доменного граншлака)

СУЛЬФАТНО-ШЛАКОВЫЙ ЦЕМЕНТ (СШЦ)

Требования к молотому ДГШ:

- содержание Al_2O_3 – не менее **13,0%**;
- модуль основности

$$\frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2} \geq 1,6$$

- Череповецкий ДГШ: $Al_2O_3 = 10,6\% \div 13,6\%$
модуль основности = **1,82**;
- Челябинский ДГШ: $Al_2O_3 = 10,4\% \div 13,7\%$
модуль основности = **1,75**;

СУЛЬФАТНО-ШЛАКОВЫЙ ЦЕМЕНТ (СШЦ)

СШЦ

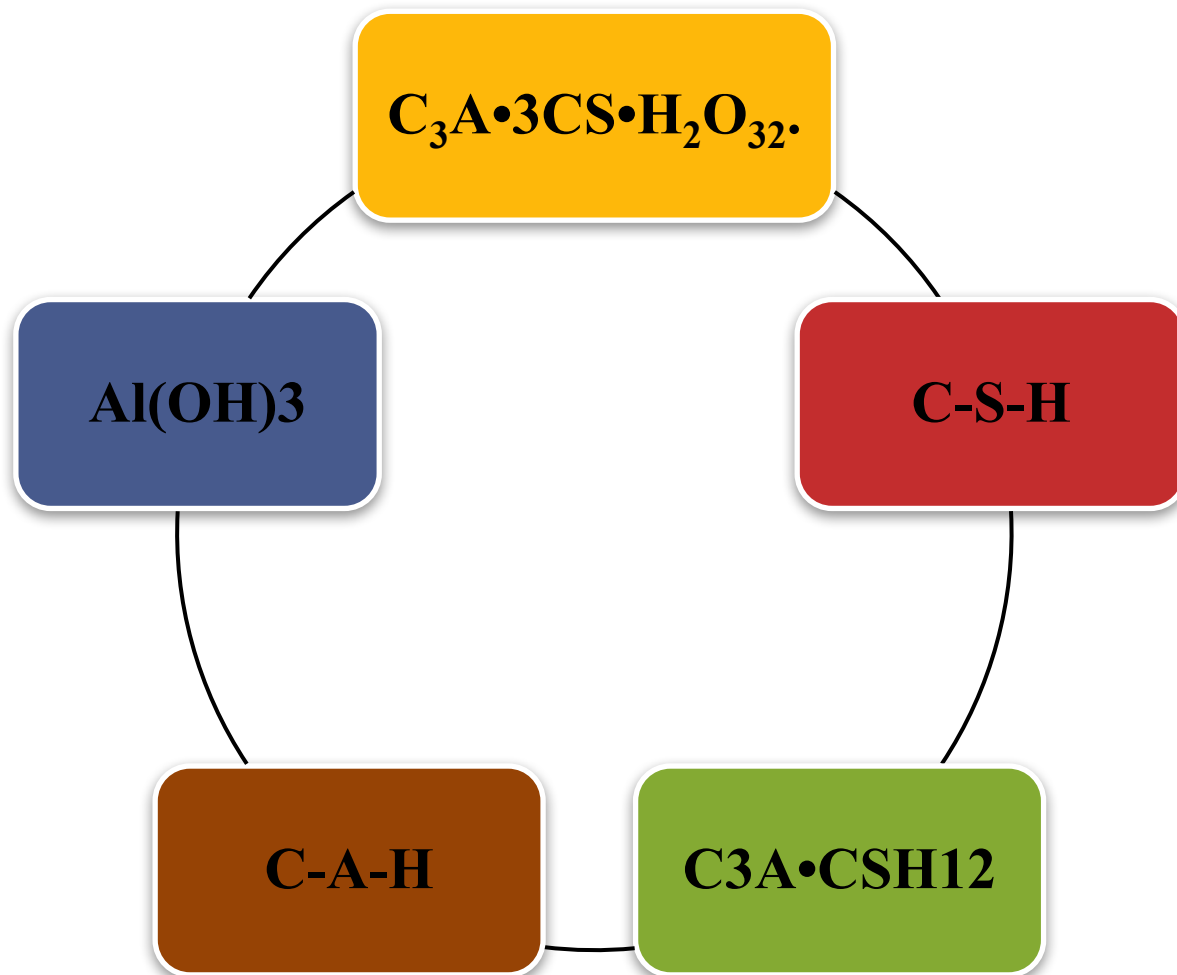
- Низкое содержание в ДГШ Al_2O_3 сдерживает образование этtringита – $C_3A \cdot 3CS \cdot H_2O_{32}$.

СШЦ

- Большое содержание в ДГШ Al_2O_3 ($\geq 13,0\%$) предотвращает образование корочки кислого геля на поверхности зерна, которая приводит к замедлению реакции гидратации.

СУЛЬФАТНО-ШЛАКОВЫЙ ЦЕМЕНТ (СШЦ)

Фазовый состав СШЦ (STARK, TSUMURA)



СУЛЬФАТНО-ШЛАКОВЫЙ ЦЕМЕНТ (СШЦ)

Свойства СШЦ

Низкое тепловыделение – $160 \div 210$ Дж/г.

Образование термических трещин в бетоне практически отсутствует.

Высокая стойкость к химически агрессивным средам.

Хороша кинетика набора прочности.

Недостаток – высокая склонность к карбонизации при сухих условиях применения по сравнению со скоростью карбонизации портландцементного бетона

СУЛЬФАТНО-ШЛАКОВЫЙ ЦЕМЕНТ (СШЦ)

Использование СШЦ при строительстве гидротехнических сооружений:

ПЛОТИН;

бассейнов;

ШЛЮЗОВ;

резервуаров;

МОСТОВ;

фундаментов;

опор;

перекрытий.

ШЛАКОВЫЕ ЦЕМЕНТЫ

Тип цемента	Вид добавки	Кол-во ввода ДГШ, %
СЕМ III/A-S	ДГШ	35-65
СЕМ III/B-S	ДГШ	66-80
СЕМ III/C-S	ДГШ	81-95

СВОЙСТВА МОЛОТЫХ ДГШ

Влияние времени хранения ДГШ на свойства ШПЦ, бетона на его основе

Сохраняет ли ДГШ при хранении те же свойства, особенно в отношении своей реакционной способности, что и только что изготовленный?

СВОЙСТВА МОЛОТЫХ ДГШ

Результаты испытаний ШПЦ (СЕМ III/B-32,5N)

Показатель	Свежеизготовленный ДГШ (Зальцгиттер)	Срок хранения ДГШ – 9 мес.
Остаточная влажность, %	8,20	5,30
Содерж-е стеклофазы, %	99,8	99,46
CO ₂ +H ₂ O, %	0,40	0,59
Уд.пов-ть по Блейну, м ² /кг	412	460
d', мкм	18	17
Проч-ть при сжатии – 2сут.	8,8	8,4
- 7сут.	28,3	31,1
- 28сут.	42,3	41,3

d' – размер частиц при суммарном накопленном содержании 63% массы.

СВОЙСТВА МОЛОТЫХ ДГШ

Выводы:

- после хранения в течение 9 месяцев фазовый состав ДГШ не изменился – стеклообразный (99,6%);
- степень старения ДГШ можно определить по содержанию химически связанных CO_2 и H_2O ;
- прочность образцов при сжатии осталась идентичной свежеприготовленного ДГШ;
- при оценке дисперсности ДГШ не следует принимать удельную поверхность по Блейну – некорректно, т.к. в «старом» (долгохранившемся) ДГШ в тончайшей фракции скапливаются инертные продукты первичной гидратации, снижающие его реакционную способность;
- важным показателем дисперсности является распределение частиц по размеру.

СВОЙСТВА МОЛОТЫХ ДГШ

ВЛИЯНИЕ МОЛОТЫХ ДГШ НА ВОДОПОГЛОЩЕНИЕ ЦЕМЕНТОВ, БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ

В/Ц Челябинского молотого ДГШ = 0,4

В/Ц Череповецкого молотого ДГШ = 0,38

Наименование молотых шлаков	Истинная плот-ть	Уд. пов-ть по Блейну, м ² /кг	Грансостав на MicroSizer, содержание частиц в %				R по ГОСТ 310.4, МПа	
			≤5мкм	≤30мкм	≤50мкм	≤100мкм	R _{пр}	R28
							Изг/сж.	Изг/сж.
Челябинский	2,97	415	40,8	94,7	99,5	100	1,8-4,3	1.7/8,2
Череповецкий	2,99	317	16,1	49,5	97	100	1,3-7,5	5.3/17,6

*Что влияет в первую очередь на показатель
В/Ц? Вид помольной установки или РЧР
(распределение частиц по размеру)?*

СВОЙСТВА МОЛОТЫХ ДГШ

ВЛИЯНИЕ МОЛОТЫХ ДГШ НА ВОДОПОТРЕБНОСТЬ ЦЕМЕНТОВ, БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ

Наименование ДГШ	Вид мельницы	Уд. пов-ть по Блейну, м ² /кг	Грансостав на MicroSizer, содержание частиц в %			
			≤5 мкм	≤30 мкм	≤ 50 мкм	≤100 мкм
Челябинский	Вертикальная прессвалковая	415	40,8	94,7	99,5	100
Челябинский	Шаровая трубчатая	428	40,4	93,4	99	100

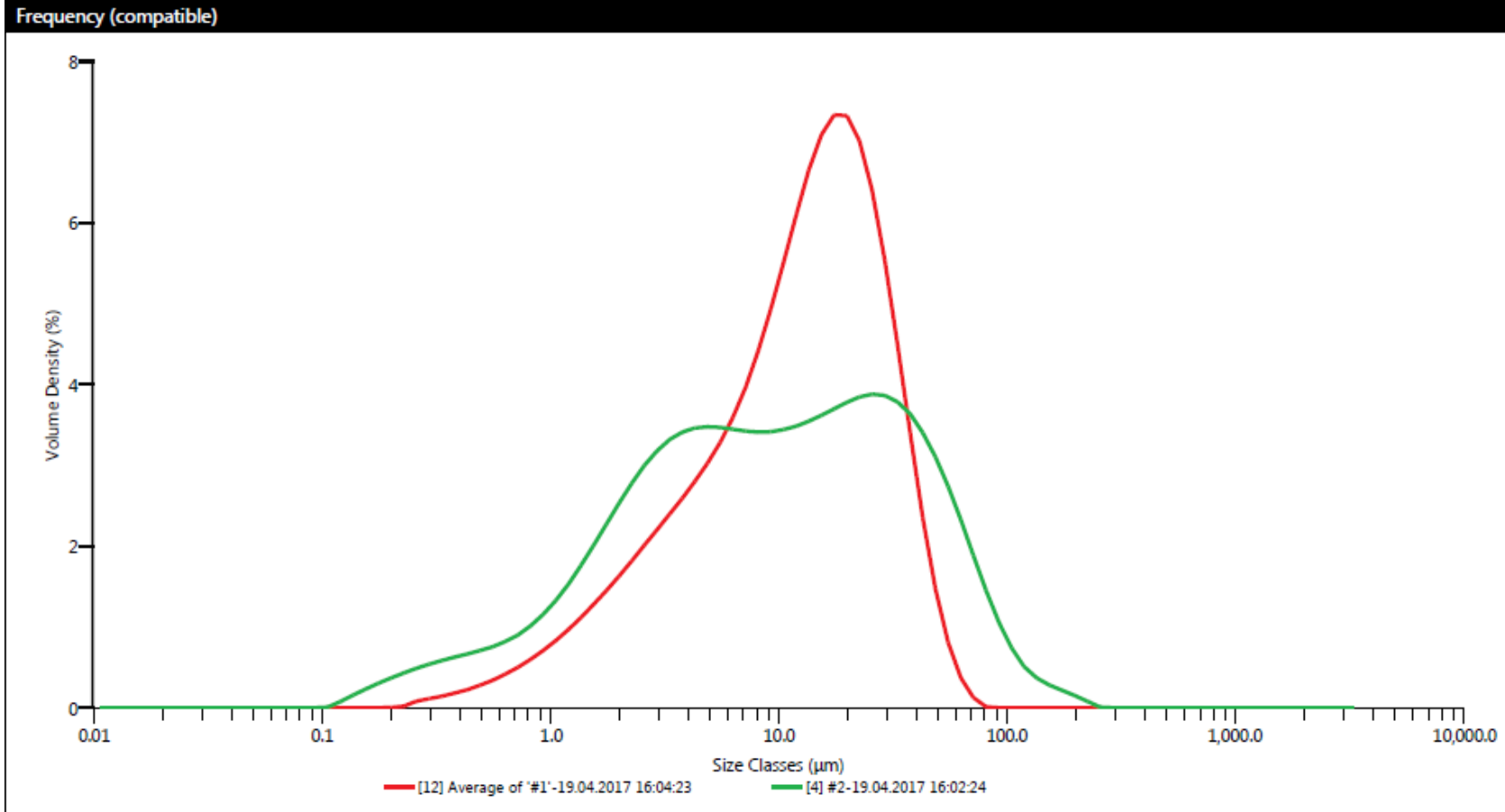
РЧР - распределение частиц по размеру - сопоставимо.

Наименование ДГШ	Вид мельницы	Химический состав, масс %						
		Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	К - кач.
Челябинский	Вертикальная валковая	11,32	37,38	35,66	0,7	12,18	0,63	1,53
Челябинский	Шаровая	12,74	35,9	34,74	0,78	12,06	0,65	1,57

Химический состав ДГШ идентичен.

СВОЙСТВА МОЛОТЫХ ДГШ

ВЛИЯНИЕ МОЛОТЫХ ДГШ НА ВОДОПОТРЕБНОСТЬ ЦЕМЕНТОВ, БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ



Кривая распределения частиц по размеру:

— ДГШ (вертикальная м-ца) — ДГШ (шаровая мельница)

СВОЙСТВА МОЛОТЫХ ДГШ

ВЛИЯНИЕ МОЛОТЫХ ДГШ НА МОРОЗОУСТОЙЧИВОСТЬ ДОРОЖНОГО БЕТОНА

Основные тесты дорожных бетонов:

- определение содержания вовлечённого воздуха;
- определение водопоглощения;
- определение устойчивости к шелушению.

Диаметр пузырьков воздуха должен быть в пределах 10-100 мкм, расстояние между ними не должно превышать 200 мкм.

СВОЙСТВА МОЛОТЫХ ДГШ

ВЛИЯНИЕ МОЛОТЫХ ДГШ НА МОРОЗОУСТОЙЧИВОСТЬ ДОРОЖНОГО БЕТОНА

***Свойства дорожных бетонных смесей различных типов с
неодинаковым содержанием воздуха***

Характеристика	б/с 1	б/с 2	б/с 3	б/с 4	б/с 5	б/с 6
Наличие пластификатора	-	+	+	+	+	+
Наличие воздухововлекающей добавки	-	-	+	+	+	+
В/Ц	0,49	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
Осадка конуса, мм	40	40	25	45	35	65
Время уплотнения, с	0,8	1,3	2,4	4,5	5,7	8,3
Сод-е воздуха, %	0,8	1,3	2,4	4,5	5,7	8,3
Отшелушивание, г/дм ²	25,1	14	10,8	7,1	6,3	3,9
R - 90 суток, МПа	73,6	82	73	65,9	58,9	44,6
Коэффициент водопоглощения, %	6	5,6	5,5	6,4	6,2	7,3

СВОЙСТВА МОЛОТЫХ ДГШ

ВЛИЯНИЕ МОЛОТЫХ ДГШ НА МОРОЗОУСТОЙЧИВОСТЬ ДОРОЖНОГО БЕТОНА

Важно определять не только прочность и коэффициент водопоглощения, но и содержание воздуха в свежей дорожной бетонной смеси на стройплощадке.

Если оно не соответствует требованиям, состав смеси следует скорректировать, чтобы обеспечить долговечность бетона.

СВОЙСТВА МОЛОТЫХ ДГШ

ВЛИЯНИЕ МОЛОТЫХ ДГШ НА ПОДВИЖНОСТЬ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ АЛЮМИНАТНЫХ ФАЗ

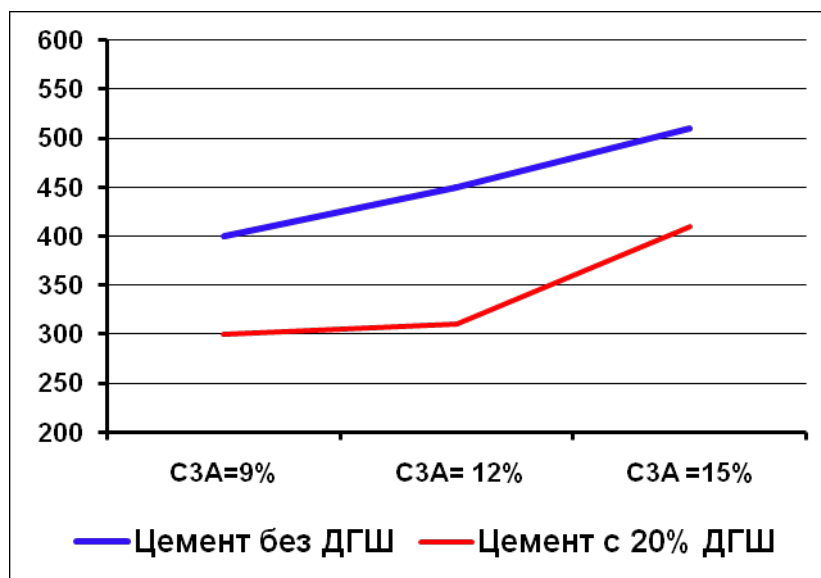


Рис.1. Зависимость вязкости цементного теста от содержания С3А.

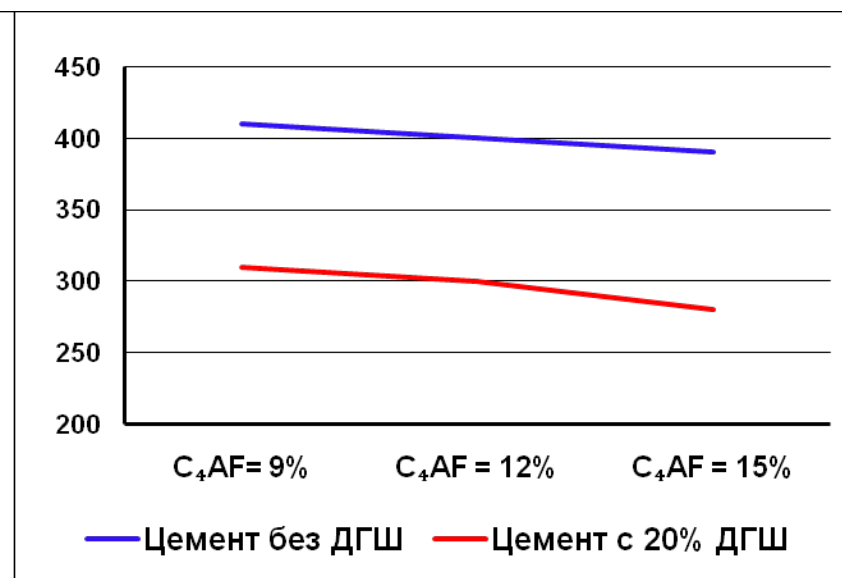


Рис.2. Зависимость вязкости цементного теста от содержания С4АФ.

СВОЙСТВА МОЛОТЫХ ДГШ

ВЛИЯНИЕ МОЛОТОГО ДГШ НА ДОЛГОВЕЧНОСТЬ БЕТОНА

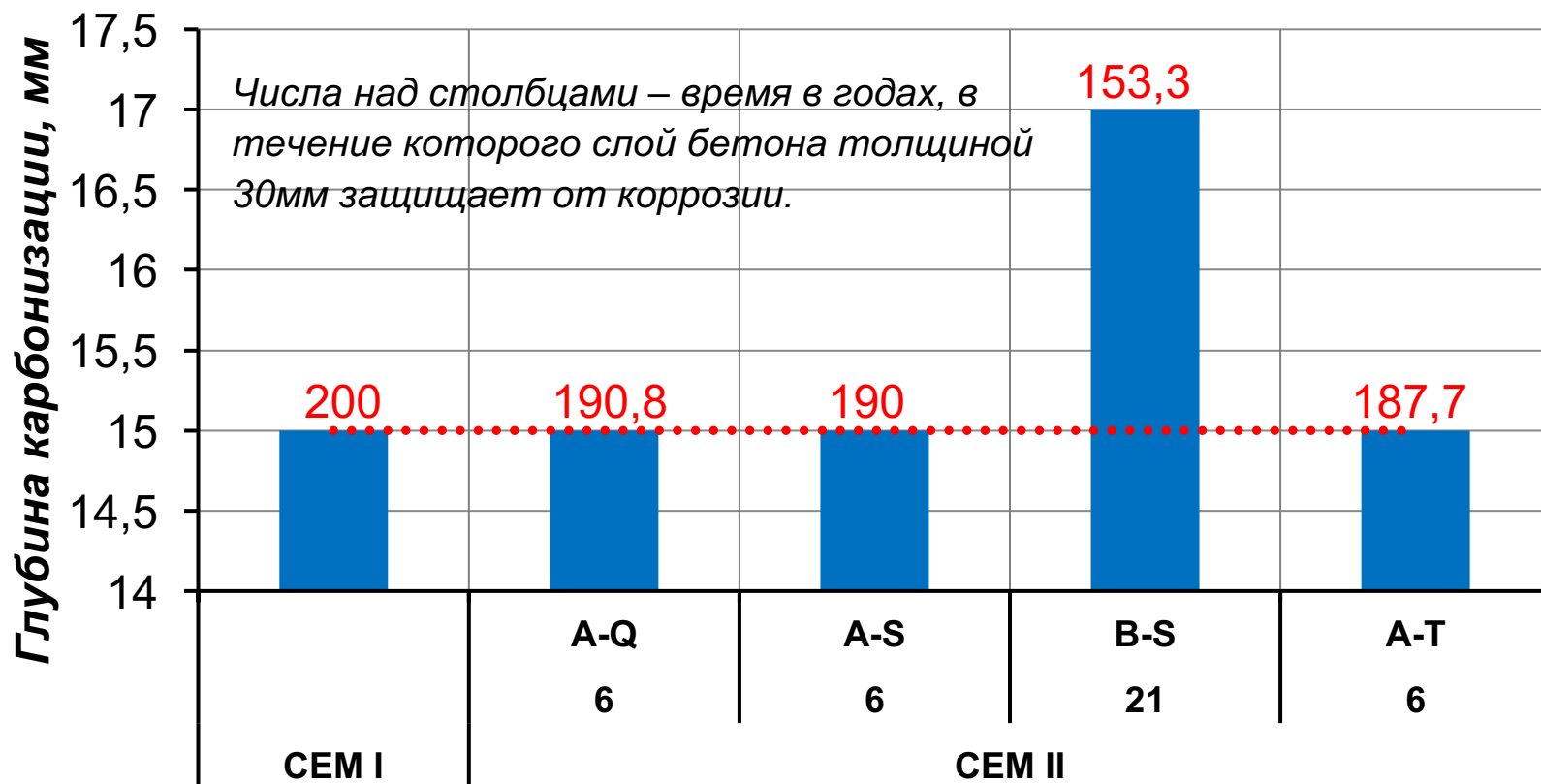
- Молотый ДГШ является наиболее перспективным среди материалов, замещающих цемент в бетоне по замедляющему воздействию на перемещение хлоридов (в случае цемента типа СЕМ III А/S, содержащего 43% шлака, **толщина защитного слоя бетона уменьшилась на 66,7%**).

Исследованиями Tamini A.K., Abdalla J.A., Sakka Z.I. установлено:

- замещение до 40% цемента шлаком затрудняет проникновение хлоридов в бетон в основном благодаря вяжущим характеристикам молотого шлака;
- цементы, имеющие в своём составе пуццолану или ДГШ 6%, наиболее эффективно противостояли карбонизации (её глубина выросла лишь на 4,1%). **Тогда как при их увеличении до 21% имело место увеличение толщины защитного слоя бетона.**

СВОЙСТВА МОЛОТЫХ ДГШ

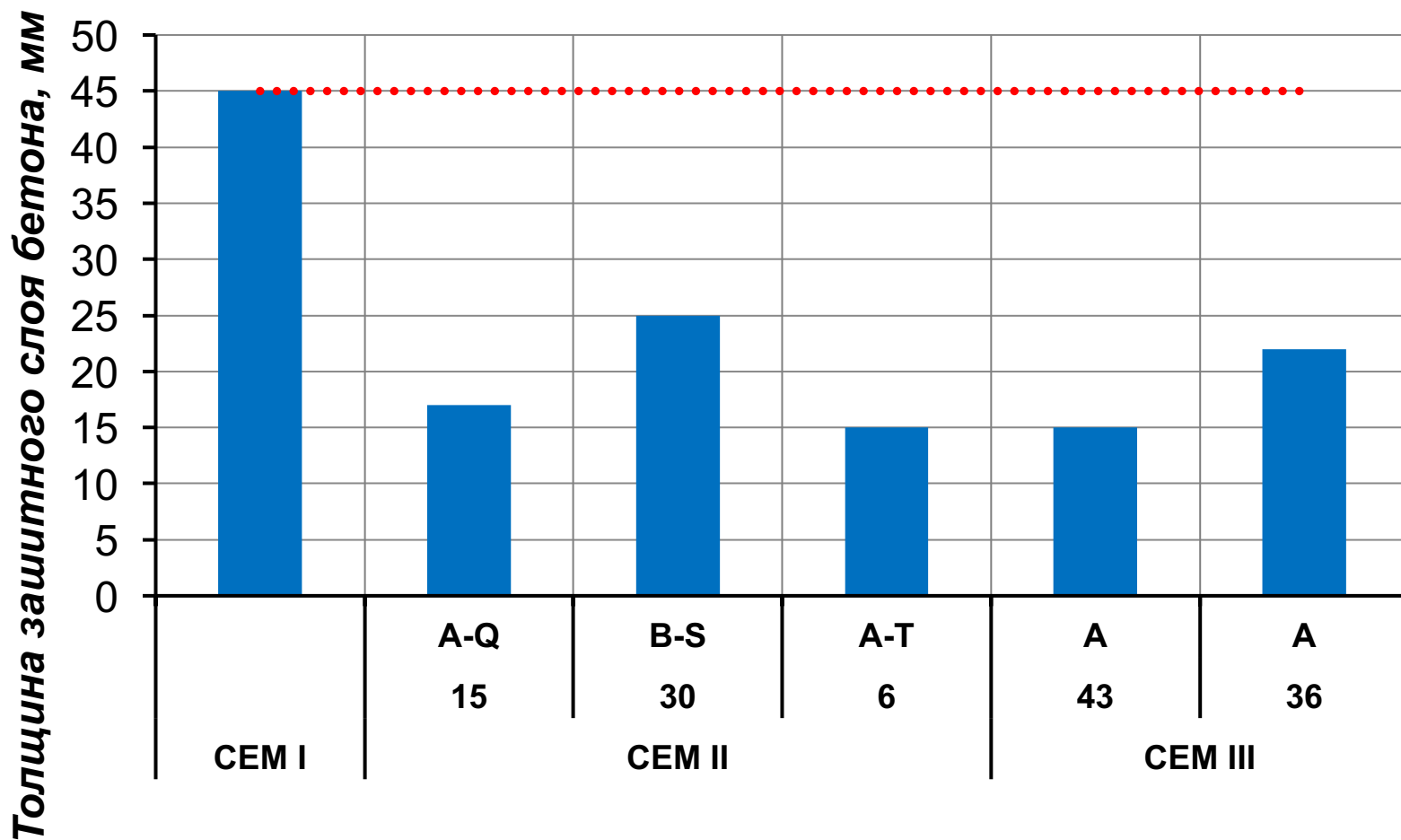
Наилучшие значения глубины карбонизации, рассчитанные для бетонов на основе цемента СЕМ II при эксплуатации 50 лет.



Тип цемента и содержание минеральных добавок

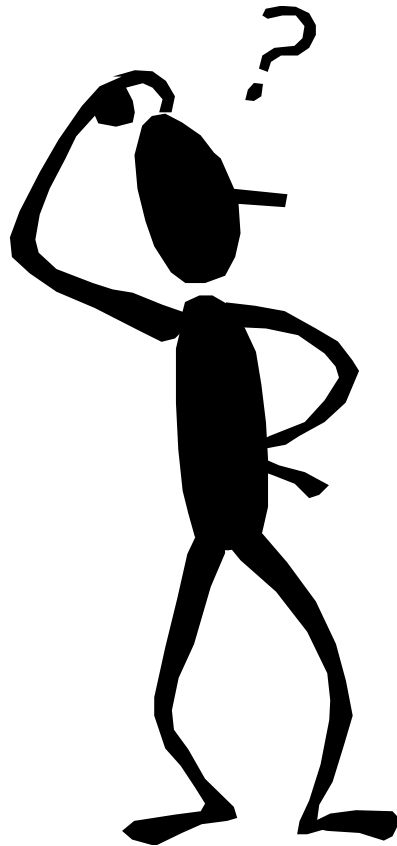
СВОЙСТВА МОЛОТЫХ ДГШ

Сравнительная эффективность цементов
в условиях диффузии хлоридов



Тип цемента и содержание минеральных добавок

*Спасибо
за внимание.*



Вопросы /замечания