

Вестник Евразийской науки / The Eurasian Scientific Journal <https://esj.today>

2020, №3, Том 12 / 2020, No 3, Vol 12 <https://esj.today/issue-3-2020.html>

URL статьи: <https://esj.today/PDF/41SAVN320.pdf>

Ссылка для цитирования этой статьи:

Халюшев А.К., Нажуев М.П., Саркисян Р.Г., Шеремет Д.Ю., Тупчиев А.К., Сукиасян А.А., Княжиченко М.В. Оптимизация состава композиционного портландцемента типа ЦЕМ II/Б-К // Вестник Евразийской науки, 2020 №3, <https://esj.today/PDF/41SAVN320.pdf> (доступ свободный). Загл. с экрана. Яз. рус., англ.

For citation:

Khalyushev A.K., Nazhueva M.P., Sarkisyan R.G., Sheremet D.Yu., Tupchiev A.K., Sukiasyan A.A., Knyazhichenko M.V. (2020). Optimization of the composition of composite Portland cement type CEM II/B-K. *The Eurasian Scientific Journal*, [online] 3(12). Available at: <https://esj.today/PDF/41SAVN320.pdf> (in Russian)

УДК 691

ГРНТИ 67.09.33

Халюшев Александр Каюмович

ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет», Ростов-на-Дону, Россия
Доцент кафедры «Технологии вяжущих веществ, бетонов и строительной керамики»
Кандидат технических наук, доцент
E-mail: khaljushev@mail.ru

Нажуев Мухума Пахрудинович

ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный технический университет», Махачкала, Россия
Аспирант
E-mail: nazhueva17@mail.ru

Саркисян Рубен Гамлетович

ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет», Ростов-на-Дону, Россия
Магистрант
E-mail: sarkisyan.r.g@mail.ru

Шеремет Дмитрий Юрьевич

ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет», Ростов-на-Дону, Россия
Магистрант
E-mail: sherd201@yandex.ru

Тупчиев Асадулла Камильевич

ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет», Ростов-на-Дону, Россия
Магистрант
E-mail: asad.tupchiev@list.ru

Сукиасян Александр Андреевич

ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет», Ростов-на-Дону, Россия
Магистрант
E-mail: saleks.andr16@mail.ru

Княжиченко Михаил Васильевич

ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет», Ростов-на-Дону, Россия
Студент
E-mail: mihail_knyaz98@mail.ru

**Оптимизация состава
композиционного портландцемента типа ЦЕМ II/Б-К**

Аннотация. Использование энергоэффективных и экологических технологий для производства различных строительных материалов, в частности вяжущих веществ и бетонов, играет всё большую роль в современном мире. Рациональное использование материальных и энергетических ресурсов приобретает всё большее значение в связи с проблемами взаимосвязи цементной промышленности и изменений окружающей среды с учетом загрязняющих факторов. Объем минеральных промышленных отходов на различных предприятиях составляет миллионы тонн в год. Одним из решений данной проблемы является проектирование составов композиционных цементов, включающих различные минеральные добавки природного и техногенного происхождения. В статье выполнена разработка и оптимизация состава композиционного портландцемента, полученного на основе агломерированного микрокремнезема мокрой газоочистки. При получении композиционного портландцемента применяли клинкер, камень гипсовый, молотый шлак, доменный гранулированный шлак, микрокремнезем агломерированный из отвальных шламов, полученный при мокрой очистке газов, химический модификатор – сухой суперпластификатор. Для интенсификации процесса помола и снижения водопотребности композиционного портландцемента вводили суперпластификатор. Оптимизацию состава композиционного портландцемента проводили с применением метода математического планирования эксперимента. После определения показателя подвижности из цементной пасты формовали образцы-кубы. Введение минеральных добавок в одинаковой степени негативно влияет на подвижность портландцементного теста, так как увеличивает водопотребность цемента. В то же время на показатель прочности минеральные добавки оказывают положительное воздействие, в большей мере это касается микрокремнезема. Авторами разработаны и оптимизированы составы композиционных портландцементов на основе молотого шлака и микрокремнезема, которые по основным показателям качества отвечают нормативным требованиям и не уступают клинкерным портландцементам по своим качественным показателям.

Ключевые слова: композиционный портландцемент; минеральная добавка; микрокремнезем; доменный гранулированный шлак; подвижность цементного теста; предел прочности при сжатии; планирование эксперимента; функция отклика

Мировой спрос на цемент с каждым годом стремительно растет – по прогнозам экспертов «OneStone Consulting Group GmbH» [1], для обеспечения планируемых объемов строительства необходимо постоянное увеличение объемов производства цемента, чтобы спрос не превышал предложение. цементная промышленность – один из крупнейших потребителей природного сырья, топлива и энергии.

Использование энергоэффективных и экологических технологий для производства различных строительных материалов, в частности вяжущих веществ и бетонов, играет всё большую роль в современном мире. Рациональное использование материальных и энергетических ресурсов приобретает всё большее значение в связи с проблемами взаимосвязи цементной промышленности и изменений окружающей среды с учетом загрязняющих факторов. Объем минеральных промышленных отходов на различных предприятиях составляет миллионы тонн в год [2; 3]. Одним из решений данной проблемы является проектирование составов композиционных цементов, включающих различные минеральные добавки природного и техногенного происхождения. В стандарте EN-197-1:2002 нормируется более двадцати пяти разновидностей композиционного цемента на основе портландцементного клинкера. При этом термин «композиционный цемент» определяется как:

- все виды портландцементов типа СЕМ II, содержащих одну минеральную добавку (содержание от 6 до 35 %);

- группа цементов СЕМ II-M, включающих от 6 до 35 % минеральных добавок, которые могут комбинироваться между собой [4; 5].

Так как пуццолановая активность минеральных добавок различна, целесообразно их совместное использование в целях получения цемента с улучшенными показателями качества и снижения себестоимости его производства. В связи с этим в последнее время развивается мировое производство многокомпонентных цементов [6]. Например, в Западной Европе перспективным направлением при производстве композиционных портландцементов типа СЕМ II является уменьшение содержания доменного гранулированного шлака (ДГШ), являющегося трудноразмалываемым. Заменой шлаку может служить, например, тонкоизмельченный известняк, содержание которого в промышленных цементах достигает 15–17 % [7]. с использованием известняка производят многокомпонентные композиционные цементы СЕМ II/B-M(S-LL)42,5N (клинкер 63 % + ДГШ 20 % + молотый известняк 13,5 % + гипс 3,5 %), которые по характеристикам не уступают цементам типа СЕМ I. При этом достигается значительное снижение энергоемкости цементного производства. Положительные результаты наблюдаются в том числе при замене частично доменного гранулированного шлака на золу-унос, метакаолин, базальт, перлит или пыль цементных печей [8; 9].

Высококачественные композиционные цементы (High performance blended cements) [10] могут быть получены при использовании комплексной добавки, содержащей ультрадисперсный микрокремнезем – побочный продукт производства ферросилиция и его сплавов, который образуется в результате восстановления углеродом чистого кварца в электропечах и улавливается рукавными фильтрами во время очистки отходящих газов. При этом пуццолановая активность кремнеземистой пыли зависит от ее химического состава и природы примесей, что определяется видом сплава, вырабатываемого в печи. Поэтому данный материал достаточно дефицитен и имеет высокую стоимость. Согласно [11] стоимость микрокремнезема в Европе варьируется от 0,25 до 0,5 евро за килограмм, поэтому целесообразно вводить его совместно с другими минеральными добавками.

Установлено [12], что тройные системы «портландцемент – микрокремнезем – зола-унос или доменный гранулированный шлак» обеспечивают более высокую прочность во все сроки твердения по сравнению с двойной системой «портландцемент – микрокремнезем» при одинаковом водовязущем отношении. Такие композиционные цементы промышленно изготавливаются в Канаде.

Значительные запасы микрокремнезема сосредоточены в шламонакопителях Стахановского завода ферросплавов, на котором технологический цикл выплавки ферросилиция организован по схеме мокрой очистки газов. Химический анализ микрокремнезема показал достаточно высокое содержание диоксида кремния – до 82 %, однако гранулометрический состав материала представлен уплотненными агрегатами с преимущественным содержанием частиц размером от 0,315 до 20 мм. Одним из эффективных направлений использования такого микрокремнезема может быть его совместный помол с клинкером портландцемента, шлаком ТЭС и доменным гранулированным шлаком при получении композиционных портландцементов.

Целью исследования является проектирование и регулирование состава композиционного портландцемента типа ЦЕМ II/B-K полученного на основе агломерированного микрокремнезема мокрой газоочистки.

Характеристика исходных материалов. При получении композиционного портландцемента применяли:

- клинкер Амвросиевского цементного комбината;

- камень гипсовый Артемовского месторождения;
- минеральные добавки: молотый шлак (МШ) Углегорской ТЭС, доменный гранулированный шлак (ДГШ) Макеевского металлургического комбината, микрокремнезем агломерированный из отвальных шламов Стахановского завода ферросплавов, полученный при мокрой очистке газов (МКМГ);
- химический модификатор: сухой суперпластификатор С-3.

Химический состав минеральных добавок представлен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав минеральных добавок

Материал	Содержание оксидов, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	ППП
ДГШ	38,1	6,1	0,7	46,5	2,7	0,4	0,4	2,6	2,7
МШ	55,7	22,4	15,0	2,1	1,6	2,3	0,8	<0,01	0,02
МКМГ	81,8	1,7	3,0	1,1	0,2	0,6	0,25	3,5	7,4

Составлено авторами

Для интенсификации процесса помола и снижения водопотребности композиционного портландцемента вводили суперпластификатор С-3 в количестве 0,2 % от массы.

Пуццолановая активность минеральных добавок, согласно определению ASTM термин «пуццолана» охватывает все алюмосиликатные материалы, которые в тонкоизмельченном виде и в присутствии воды химически взаимодействуют с гидроксидом кальция с образованием соединений, которые проявляют вяжущие свойства [13].

Пригодность доменного гранулированного шлака для изготовления композиционного цемента определяется его реакционной способности, которая зависит в основном от химического состава и содержания стеклофазы, а также тонкости помола, хотя химический состав кристаллических материалов, их размеры и морфология также является важным фактором гидравлической активности шлаков [14].

Рентгенофазовый анализ молотого доменного гранулированного шлака Макеевского ММК (рисунок 1а) показывает, что материал представлен в основном кальциевым алюмосиликатным стеклом, о чем свидетельствует наличие широкой диффузионной полосы (гало) с высокой интенсивностью в диапазоне от 25 до 45° 2θ.

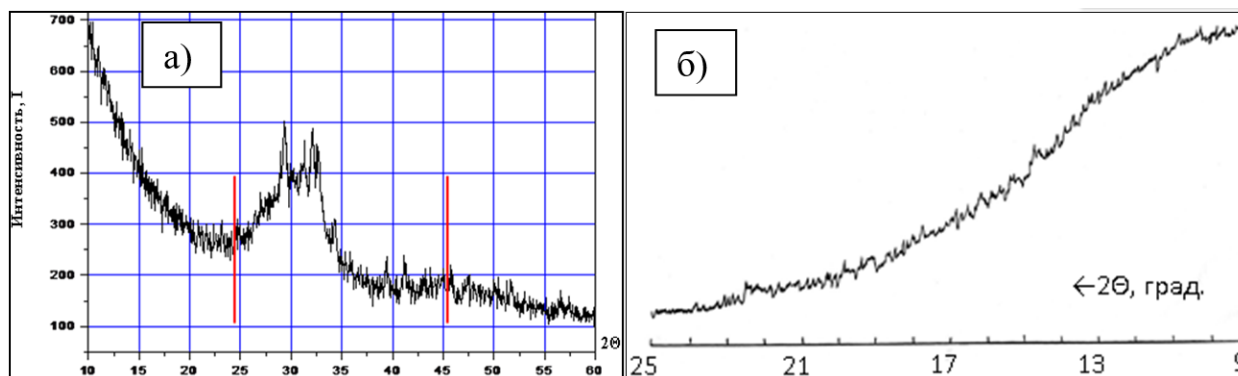


Рисунок 1. Рентгенограммы проб: (а) молотого доменного гранулированного шлака Макеевского ММК; (б) молотого шлака Углегорской ТЭС (составлено авторами)

В то же время в составе стеклофазы присутствует достаточно большое количество кристаллических соединений в виде минералов акерманита ($d = 0,309; 0,287$ нм), геленита ($d = 0,285; 0,243; 0,219$ нм), мервинита ($d = 0,268; 0,265$ нм) и других соединений. При этом

общее содержание кристаллических фаз составляет 33,3 %. Согласно [14] присутствие малого количества мельчайшего кристаллического вещества, распределенного в стекле, улучшает как размалываемость, так и реакционную способность шлака, однако при степени кристалличности шлака до 35 % наблюдается снижение прочности шлаковых цементов.

Дифрактограмма молотого шлака Углегорской ТЭС представлена плавной линией с незначительными по интенсивности пиками, характерными для кварца (рисунок 1б), что свидетельствует о высокой степени аморфизации материала.

Микрокремнезем Стахановского завода ферросплавов состоит в основном из диоксида кремния в аморфной форме, о чем свидетельствует характер рентгенограмм, представленных на рисунке 2. Наличие широких диффузионных полос в диапазоне от 12 до 28° 2 Θ с максимумом 22,36° (d = 0,405 нм) характерно для стекловидного кремнезема [14].

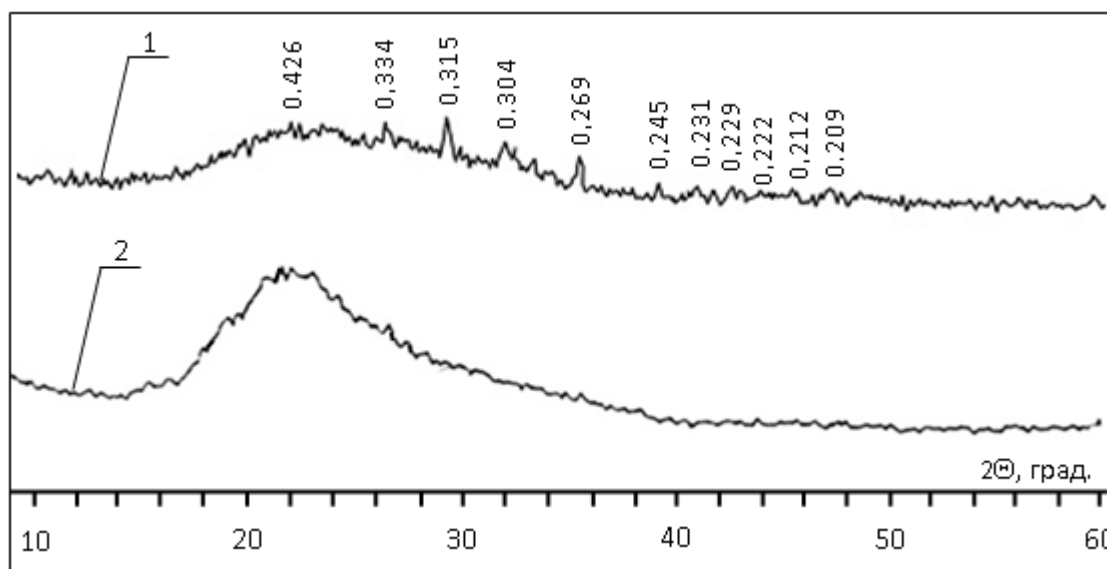


Рисунок 2. Рентгенограммы проб микрокремнезема Стахановского завода ферросплавов: 1 – мокрой газоочистки (МКМГ); 2 – сухой газоочистки (МКСГ) (составлено авторами)

При этом интенсивность диффузионной полосы для микрокремнезема сухой газоочистки (2) значительно выше в сравнении с микрокремнеземом мокрой газоочистки из шламонакопителей (1). В последнем присутствуют в незначительном количестве кристаллические минералы в виде кварца (d = 0,426; 0,334; 0,245; 0,231; 0,212 нм); сильвита КС1 (d = 0,315; 0,222 нм); кальцита (d = 0,304; 0,229; 0,209 нм) и гематита (d = 0,269 нм), которые могут оказывать влияние на пуццолановую активность добавки.

Оптимизацию состава композиционного портландцемента проводили с применением метода математического планирования эксперимента (ПФЭ 2^k). Значения факторов варьирования и их физический смысл приведены в таблице 2.

При планировании эксперимента за функцию отклика были приняты следующие параметры:

- $Y_1(X_1, X_2)$ – подвижность цементного теста, определяемая по диаметру расплыва на встряхивающем столике, которая должна быть в пределах 135–140 мм;
- $Y_2(X_1, X_2)$ – предел прочности при сжатии образцов-кубов цементного камня, определяемый в возрасте двух суток твердения, который должен быть не менее 15 МПа.

Таблица 2

Значение факторов варьирования ПФЭ 2^k

№ п/п	Код фактора	Физический смысл фактора	Ед. измерения	Интервал варьирования	Уровни фактора		
					-1	0	+1
1	X ₁	содержание МКМГ*	%	±5,0	5	10	15
2	X ₂	содержание ДГШ*	%	±7,5	5	12,5	20

Примечание: * – общее содержание комбинированной минеральной добавки в количестве 35 % в составе композиционного портландцемента регулировалось расходом молотого шлака ТЭС (МШ) (составлено авторами)

Для всех составов исходное количество воды затворения соответствовало 25 %. После определения показателя подвижности из цементной пасты формовали образцы-кубы с размером ребра 5 см.

Уравнения регрессии аппроксимированы полиномами второй степени:

$$Y_1(X_1, X_2) = 139 - 3,83X_1 - 3,83X_2 - 4,83X_2^2 \quad (1)$$

$$Y_2(X_1, X_2) = 39,73 + 3,6X_1 + 1,4X_2 + 8,64X_2^2 \quad (2)$$

Введение минеральных добавок X₁ (МКМГ) и X₂ (ДГШ) в одинаковой степени негативно влияет на подвижность портландцементного теста (Y₁), так как увеличивает водопотребность цемента. В то же время на показатель прочности (Y₂) минеральные добавки оказывают положительное воздействие, в большей мере это касается микрокремнезема, поскольку коэффициент при X₁ выше в 2,5 раза.

Графическая интерпретация уравнений регрессии, характеризующих соответственно изменение подвижности цементного теста, мм, и предела прочности при сжатии цементного камня, МПа, от действующих факторов (X₁, X₂), представлена на рисунке 3.

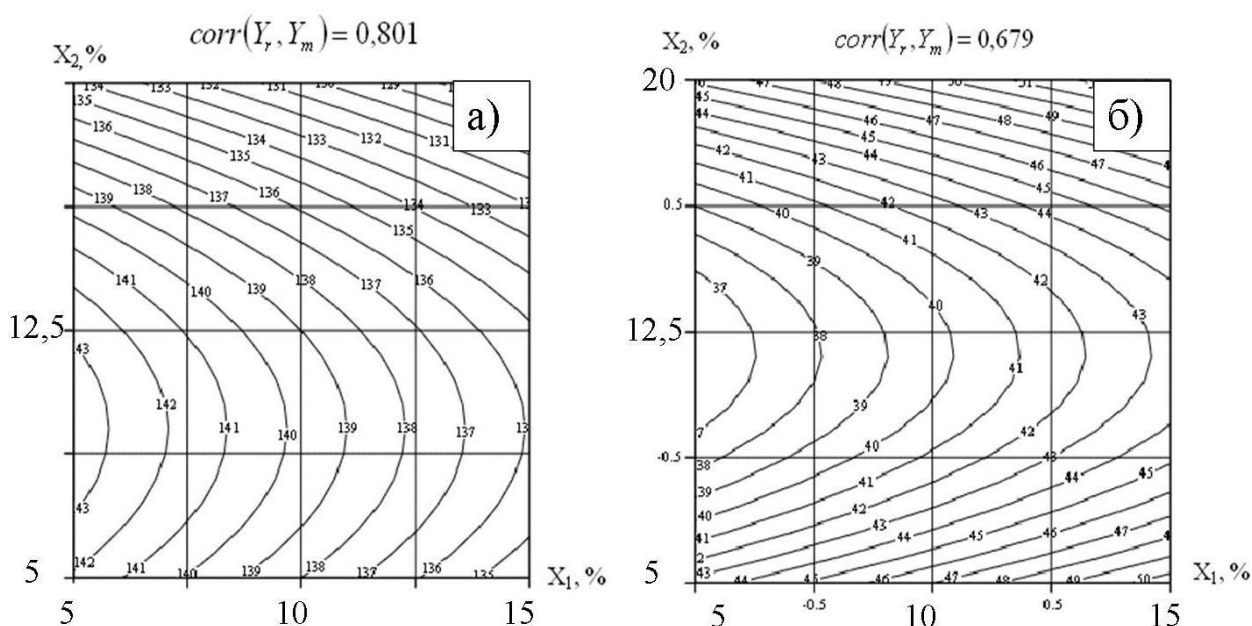


Рисунок 3. Зависимость подвижности цементного теста (а) и предела прочности при сжатии цементного камня (б) от расхода микрокремнезема (x₁) и доменного гранулированного шлака (x₂) (составлено авторами)

На основании проведенной оптимизации для дальнейших испытаний были приняты следующие составы композиционного портландцемента типа СЕМ II/В-М / ЦЕМ II/Б-К (EN 197-1 / ГОСТ 31108-2016) (таблица 3).

Таблица 3

Состав композиционного портландцемента

№	Состав композиционного портландцемента, %				
	Клинкер	ДГШ	МШ	МКМГ	С-3
1	65	5	20	10	0,2
2	65	5	15	15	0,2

Составлено авторами

Результаты физико-механических свойств композиционного портландцемента приведены в таблице 4.

Таблица 4

Физико-механические свойства композиционного портландцемента типа ЦЕМ II/Б-К

Наименование показателя	Ед. изм.	Значение показателя для состава, №	
		1	2
Тонкость помола	%	86	86
Нормальная плотность	%	27,0	26,5
Начало схватывания	час-мин.	1–75	2–65
Конец схватывания	час-мин.	1–65	2–50
Предел прочности при изгибе	МПа	6,9	7,1
Предел прочности при сжатии	МПа	51,5	53,0

Составлено авторами

Разработаны и оптимизированы составы композиционных портландцементов типа ЦЕМ II/б-к-500 на основе молотого шлака ТЭС и микрокремнезема, которые по основным показателям качества отвечают требованиям ГОСТ 31108-2016 и не уступают клинкерным портландцементам типа ЦЕМ I-500 по своим качественным показателям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хардер Й. Цементная промышленность в 2010 году // ZKG International. 2008. № 2. С. 39–45.
2. Damtoft J.S., Herfort D., Yde E. Concrete binders, mineral additions and chemical admixtures: state of the art and challenges for the 21st century // Creating with Concrete: the International Conf., 1999: Proc. – Dundee (Scotland). 1999. P. 1–15.
3. Щербань Е.М., Стельмах С.А., Нажуев М.П., Чернильник А.А. Улучшение экологической обстановки в Ростовской области путем применения промышленных отходов в строительной индустрии / Экология России: на пути к инновациям: межвузовский сб. науч. трудов. Астраханский гос. ун-т. Астрахань: АГУ, 2019. С. 57–60.
4. Müller Ch. Характеристики композиционных портландцементов // Cement International. 2008. N 1. P. 44–53.
5. Стельмах С.А., Щербань Е.М., Коробкин А.П., Налимова А.В., Серебряная И.А., Нажуев М.П. Разработка состава композиционного портландцемента на основе золошлаковой смеси Новочеркасской ГРЭС // Вестник СевКавГТИ. 2017. № 3 (30). С. 148–153.
6. Sanytsky M., Sobol Kh., Markiv T., Novytsky V. Modified composite cements with alkaline activation // Alkali Activated Materials – Research, Production, Utilization: International Conf., June 2007: Proc. – Prague (Czech R.). 2007. P. 611–620.
7. Chatterjee A.K. Special cements: in Structure and Performance of Cements / J. Bensted and P. Barnes [editors]. – Second ed. – London, New York: Spon Press. 2002. P. 186–237.
8. Шуйский А.И., Халюшев А.К., Стельмах С.А., Щербань Е.М., Нажуев М.П. Оптимизация составов вяжущих композиций на основе доменного шлака и суперпластификатора, активированных щелочью // Научное обозрение. 2016. № 6. С. 22–28.
9. Халюшев А.К., Прудников В.В., Стельмах С.А., Щербань Е.М., Нажуев М.П. Оценка эффективности комбинирования минеральных добавок в мелкозернистом бетоне // Наукоедение. 2017. № 5. URL: <https://naukovedenie.ru/PDF/25TVN517.pdf>.
10. Sobolev K.G., Soboleva S.V. High performance cement: discovering new horizons // Creating with Concrete: the International Conf., 1999: Proc. – Dundee (Scotland). 1999. P. 211–217.
11. Collepardi M., Olagot Ogoumah J.J., Troli R. Combination of Silica Fume, Fly Ash and Amorphous Nano-Silica in Superplasticized High-Performance Concretes // the VII AIMAT Congress, 2004: Proc. – Ancona (Italy). 2004.
12. Wua Z., Naik T.R. Properties of concrete produced from multicomponent blended cements // Cem. Concr. Res. 2002. Vol. 32. N 12. P. 1937–1942.
13. Daderko G. Specifying blended cements for performance and strength // The Construction Specifier. URL: <http://www.lafarge-na.com>.
14. Тейлор Х. Химия цемента. – М.: Мир, 1996. – 560 с.

Khalyushev Aleksandr Kayumovich

Don state technical university, Rostov-on-Don, Russia
E-mail: khaljushev@mail.ru

Nazhuev Mukhuma Pakhrudinovich

Dagestan state technical university, Makhachkala, Russia
E-mail: nazhuev17@mail.ru

Sargsyan Ruben Hamletovich

Don state technical university, Rostov-on-Don, Russia
E-mail: sarkisyan.r.g@mail.ru

Sheremet Dmitrii Yur'evich

Don state technical university, Rostov-on-Don, Russia
E-mail: sherd201@yandex.ru

Tupchiev Asadulla Kamil'evich

Don state technical university, Rostov-on-Don, Russia
E-mail: asad.tupchiev@list.ru

Sukiasyan Aleksandr Andreevich

Don state technical university, Rostov-on-Don, Russia
E-mail: saleks.andr16@mail.ru

Knyazhichenko Mikhail Vasil'evich

Don state technical university, Rostov-on-Don, Russia
E-mail: mihail_knyaz98@mail.ru

Optimization of the composition of composite Portland cement type CEM II/B-K

Abstract. The use of energy-efficient and environmentally friendly technologies for the production of various building materials, in particular binders and concrete, is playing an increasingly important role in the modern world. The rational use of material and energy resources is becoming increasingly important in connection with the problems of the relationship between the cement industry and environmental changes, taking into account polluting factors. The volume of mineral industrial waste at various enterprises is millions of tons per year. One of the solutions to this problem is the design of compositions of composite cements, including various mineral additives of natural and man-made origin. The article developed and optimized the composition of composite Portland cement, obtained on the basis of agglomerated silica fume silica gas purification. When obtaining composite Portland cement, the clinker, gypsum stone, ground slag, blast-furnace granular slag, microsilicon agglomerated from waste sludge, obtained by wet cleaning of gases, and a chemical modifier were used. Superplasticizer was introduced to intensify the grinding process and reduce the water demand of composite Portland cement. The composition of composite Portland cement was optimized using the experimental mathematical planning method. After determining the mobility index, cement cubes were formed from the cement paste. The introduction of mineral additives equally affects the mobility of the Portland cement dough, as it increases the water demand of cement. At the same time, mineral additives have a positive effect on the strength index, to a greater extent this relates to silica fume. The authors have developed and optimized the composition of composite Portland cement based on ground slag and silica fume, which in terms of basic quality indicators meet regulatory requirements and are not inferior to clinker Portland cement in their quality indicators.

Keywords: composite portland cement; mineral additive; silica fume; blast furnace granulated slag; mobility of cement paste; compressive strength; design of the experiment; response function