



Гев`юк І. М.



Кропивницька Т. П.

Гев`юк І. М., к.т.н., начальник лабораторії,

✉ labcem@ifcem.if.ua ☎ +38 067 344 84 30

ПрАТ «Івано-Франківськцемент»,

с. Ямниця, 77244, Україна.

Кропивницька Т. П., д.т.н.,

доцент кафедри будівельного виробництва

✉ tkropyvnytska@ukr.net, ☎ +38 096-57-47-212,

Національний університет «Львівська політехніка»,

вул. С. Бандери, 12, м. Львів, 79013, Україна.

I. Geviuk, PhD, head of testing laboratory,

✉ labcem@ifcem.if.ua ☎ +38 067 344 84 30

JSC «Ivano-Frankivsk Cement»,

Yamnytsya, 77422, Ukraine.

T. Kropyvnytska, Dr.Sc,

assistant professor of department of building production

✉ tkropyvnytska@ukr.net, ☎ +38 096-57-47-212

Lviv Polytechnic National University,

12 S. Bandery str., Lviv, 79013, Ukraine.

ШВИДКОТВЕРДНУЧИЙ ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТ ВИРОБНИЦТВА ПрАТ «ІВАНО-ФРАНКІВСЬКЦЕМЕНТ» – НОВА ЯКІСТЬ

RAPID HARDENING BLAST FURNACE CEMENT OF JSC "IVANO-FRANKIVSKCEMENT" PRODUCTION – NEW QUALITY

БЫСТРОТВЕРДЕЮЩИЙ ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТ ПРОИЗВОДСТВА ПАО «ИВАНО-ФРАНКОВСКЦЕМЕНТ» – НОВОЕ КАЧЕСТВО

Анотація. У статті проаналізовано досвід широкого використання портландцементів з добавкою гранульованного доменного шлаку. Наведено дані про властивості швидкотверднучого шлакопортландцементу з високою ранньою міцністю виробництва ПрАТ «Івано-Франківськцемент». Показано, що висока якість та швидкість тверднення шлакопортландцементу досягаються за рахунок формування дрібнокристалічної мікроструктури клінкеру, оптимізації гранулометричного складу, а також високого технічного рівня роботи заводу та строгої системи контролю технологічних параметрів процесу виробництва.

Ключові слова: високотехнологічне підприємство, гранульований доменний шлак, шлакопортландцемент з високою ранньою міцністю, сульфатостійкість.

Annotation. The article analyzes the experience of widespread use of Portland cement with the addition of granular blast furnace slag. It is presented the data of the properties of innovative rapid hardening blast furnace cements with high early strength of PSC "Ivano-Frankivsk Cement" production. It is shown that high quality and rapid hardening of blast furnace cements are achieved due to the formation of fine crystalline microstructure of clinker and optimization of main constituents and granulometric composition of cements, as well as a high technical level of the plant and a strict system of control of technological parameters of production processes.

Keywords: high-tech enterprise, granular blast furnace slag, blast furnace cements with high early strength, sulfate resistance.

Аннотация. В статье проанализирован опыт широкого использования портландцементов с добавкой гранулированного доменного шлака. Приведены данные о свойствах инновационных портландцементов с высокой ранней прочностью производства ПАО «Ивано-Франковскцемент». Показано, что высокое качество и скорость твердения шлакопортландцемента достигается за счет формирования мелкокристаллической микроструктуры клинкера, оптимизации гранулометрического состава цементов, а также высокого технического уровня работы завода и строгой системы контроля технологических параметров процессов производства.

Ключевые слова: високотехнологическое предприятие, гранулированный доменный шлак, шлакопортландцемент с высокой ранней прочностью, сульфатостойкость.

Постановка проблеми

У світовому контексті для скорочення матеріальних та енергетичних витрат і обмеження емісії CO₂ виробники цементів прагнуть до зниження клінкер-фактору та одночасного підвищення якості бетонів, що визначає пошук структурно-логічних та екологічних шляхів заміни частини портландцементного клінкеру на активні мінеральні добавки [1-3]. Раціональним вирішенням цієї проблеми є шлакопортландцементи нової якості.

Гранульований доменний шлак (ГДШ) є одним з головних неклінкерних компонентів, які застосовуються при виробництві цементу протягом багатьох років. Згідно Технологічної дорожньої карти СЕМБUREAU гранульовані доменні шлаки є найпоширенішими цементозаміщуючими матеріалами техногенного походження (487 Мт/рік) і їх використання сьогодні у цементній галузі становить 13,0 %. Хімічний склад доменного гранульованого шлаку представлений такими основними оксидами як CaO, SiO₂, Al₂O₃ і MgO, що складають до 92-96 % його маси. Такі самі компоненти створюють і основні фази портландцементного клінкеру. Наявність прихованих гідралічних властивостей стала головною передумовою широкого застосування доменного гранульованого шлаку в цементній промисловості [4-6].

В значній мірі зниження активності традиційного шлакопортландцементу зумовлено заміною частини портландцементного клінкеру на гранульований доменний шлак та більш загрублений помел. При цьому спостерігається сповільнення кінетики набору міцності, суттєве водовідділення, лущення бетону через поперемине заморожування і відтавання [7, 8]. Дослідженнями встановлено, що в шлакопортландцементі ШПЦ III/A-400 збільшення вмісту доменного гранульованого шлаку із збереженням активності в'язучого компенсується більш тонким помелом (90 % фракції до 42,54 мкм). В шлакопортландцементі ШПЦ III/B-300 із збільшеним вмістом шлаку при майже незмінному розподілі зерен за фракціями порівняно з шлакопортландцементом ШПЦ III/A-400 активність знижується до 30 МПа.

Швидкість процесів гідратації і міцність цементного каменю залежить від гранулометричного складу в'язучого [9]. Найбільш ефективною для отримання міцного цементного каменю є фракція розміром 3–30 мкм. Дослідженнями М. Oleskow [10] показано, що покращення технічних властивостей таких цементів досягається за рахунок збільшення вмісту дрібної фракції розміром до 10 мкм, так як саме дрібнодис-



Рис. 1. Технологічна лінія з випуску портландцементного клінкеру ПрАТ «Івано-Франківськцемент»

персні частинки ГДШ в складі шлаковмісного цементу пришвидшують його гідратацію у ранньому віці, що призводить до збільшення кінетики наростання міцності порівняно із аналогічними складами цементу з вмістом ГДШ грубої фракції 10–40 мкм. При використанні фракцій мінеральних добавок та наповнювачів з підвищеною поверхневою енергією у цементуючих матеріалах з'являється значна площа розділу фаз, що забезпечуватиме їх фізико-хімічну та механо-хімічну активність, внаслідок чого можуть принципово змінюватися процеси структуроутворення і синтезу міцності.

Підвищення дисперсності ГДШ також дозволяє вирішити проблему його пониженої реакційної здатності. Коефіцієнт гідравлічної активності, який характеризує 28-денну активність ГДШ і визначається як відношення $(CaO + 1,4 MgO + 0,56 Al_2O_3) / SiO_2$, знаходиться в межах 1,65–1,85 [11]. Разом з тим, якщо такий показник ГДШ нижчий 1,65, то виникає необхідність додаткового розмелення або зменшення його кількості в складі цементу. В той же час, розмелюватість ГДШ, як правило, нижча від портландцементного клінкеру, тому при сумісному помелі частинки ГДШ концентруються у грубшій фракції. Якісні гранулометричні характеристики шлакових цементів забезпечуються шляхом більш тонкого подрібнення в кульових млинах з сепараторами із замкнутим циклом розмелення. В той же час, в кульовому млині лише 5 % енергії витрачається на помел, а решта розсіюється на тепло, шум, вібрації. Як правило, на помел витрачається 60 % енергоспоживання заводу (45 % – помел цементу). При зростанні питомої поверхні цементу від 250 до 400 м²/кг енергозатрати на помел цементу зростають від 29 до 65 кВт·год/т, тобто в 2,24 рази. Таким чином, тонкий помел цементу коштує досить дорого. Разом з тим, енергозатрати на помел (104...234 МДж/т) порівняно з витратою палива на випал портландцементного клінкеру за мокрим і сухим способами в межах 3200...6500 МДж/т є на порядок нижчі. Тому окупність більш тонкомолотих шлакових цементів з пониженим вмістом клінкерного фонду не викликає сумнівів.

Провідне підприємство в цементній галузі – ПрАТ «Івано-Франківськцемент» – у 2017 році завершило введення в дію нової технологічної лінії з випуску портландцементного клінкеру і стало найпотужнішим виробником цементу в Україні (рис. 1).

ПрАТ «Івано-Франківськцемент» використовує енергозберігаючу та високопродуктивну технологію «сухий» спосіб і широко впроваджує досягнення науки і техніки та передовий досвід у виробничі процеси. Використання сучасної технології помелу в замкненому циклі дозволило значно збільшити потужності виробництва та одержувати широкий асортимент цементів шляхом як сумісного, так і роздільного помелу клінкеру і добавок в млинах з сепараторами останнього покоління (рис. 2). Процеси виготовлення цементів перебувають під контролем аналітичної техніки; найсучасніше обладнання лабораторії та контролю технологічного процесу дозволяє системно забезпечувати якість сировинної суміші, клінкеру та безпосередньо самого цементу на високому рівні [12]. У процесі виробництва шлакопортландцементу необхідно постійно проводити оцінку якості гранульованного доменного шлаку, оптимізацію гранулометричного складу з врахуванням механізму гідратації цементу та характеру набору міцності.



Рис. 2. Млин з сепараторами компанії Christian Pfeiffer

Результати досліджень

Для проведення досліджень використано шлакопортландцемент СЕМ III/A-S 32,5 R ПрАТ «Івано-Франківськцемент» на основі портландцементного клінкеру нормованого мінералогічного складу (мас. %: C_3S – 59,31; C_2S – 14,66; C_3A – 7,07; C_4AF – 12,35; вміст лужних оксидів у перерахунку на Na_2Oe – 0,63). Завдяки унікальній сировинній базі для виробництва портландцементного клінкеру ПрАТ «Івано-Франківськцемент», яка містить мергелі (30–40 % мергель-натурал), суміш легко спікається, що сприяє утворенню аліту у вигляді переважної кількості дрібних кристалів розміром 15–20 мкм з тонкорозподіленою матрицею клінкерних фаз C_3A і C_4AF (рис. 3). Це визначає високу активність портландцементного клінкеру (52–54 МПа) та створює можливість одержання шлакопортландцементу з високою ранньою міцністю.

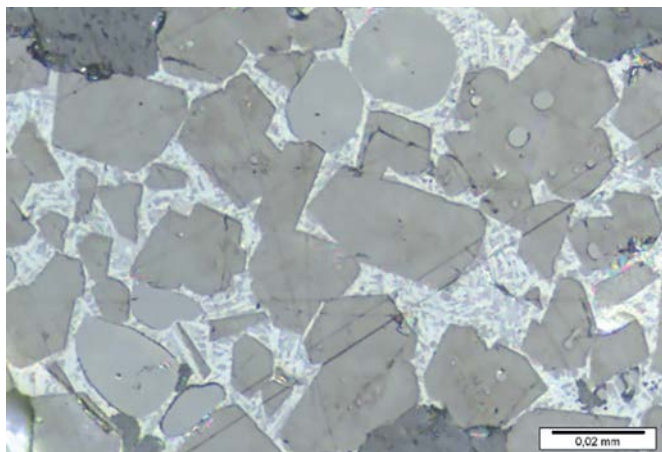


Рис. 3. Мікроструктура портландцементного клінкеру ПрАТ «Івано-Франківськцемент»

В якості основного мінерального складника гідравлічної дії застосовано гранульовані доменні шлаки (ГДШ) підприємств: ПАТ «Арселор Мітал», «ММК ім. Ілліча», «Екран-Сервіс», «Восток-Ресурс». За хімічним складом ГДШ відповідають вимогам ДСТУ Б В.2.7-302:2014 і відносяться до основних. ГДШ ПАТ «Арселор Мітал» Криворізького гірничо-металургійного комбінату характеризується найменшим вмістом CaO і близький до нейтральних. За коефіцієнтом якості ($K = 1,33 \dots 1,45$) досліджувані ГДШ відносяться до малоактивних. Проведеними випробуваннями згідно з ДСТУ Б EN 196-1:2015 встановлено, що найвищою активністю ($R_{C28} = 18,2$ МПа) характеризується ГДШ ПАТ «Арселор Мітал» ($A_{008} = 19,4$ %). В той же час, міцність ГДШ інших підприємств є нижчою в 1,4–2,0 рази. Для стандартного цементно-піщаного розчину (50 % ПЦ І-500 + 50 % ГДШ) границя міцності на стиск через 7 та 28 діб складає відповідно 18,0 та 36,7 МПа. За показником активності згідно з ДСТУ Б В.2.7-302:2014 (EN 15167-1:2006) ГДШ «Арселор Мітал» належить до третього класу (72 %). Мікрофотографія та мікроелементний рентгеноспектральний аналіз ГДШ наведено на рис. 4.

За допомогою лазерного аналізатора частинок Mastersizer 3000 визначено гранулометричний склад шлакопортландцементу СЕМ III/A-S 32,5 R. Згідно даних лазерної гранулометрії (табл. 1), шлакопортландцемент СЕМ III/A-S 32,5 R характеризується високим вмістом (24,89 %) тонкодисперсної фракції менше 5,0 мкм; середній діаметр зерен за об'ємом $D[4;3]$ відповідає 18,3 мкм, а середній діаметр частинок за площею питомої поверхні $D[3;2]$ – 3,68 мкм. Отже, основний вклад у питому поверхню цементів вносять саме дрібні частинки розміром до 5 мкм.

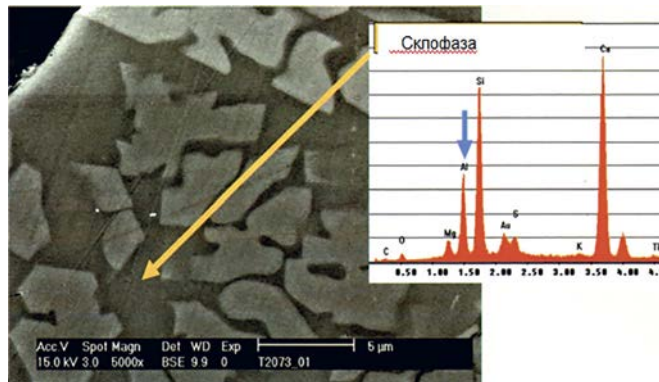


Рис. 4. Мікрофотографія та мікроелементний рентгеноспектральний аналіз ГДШ [13]

Високий вміст високодисперсних частинок (24,89 %) визначає підвищену площу поверхні шлакопортландцементу ($S_{пит} = 4060$ cm^2/g) та поверхневу енергію. Як видно з рис. 5, для ГДШ спостерігається мономодальний розподіл частинок з максимумом $D_{max} = 20$ мкм і з вмістом високодисперсної фракції до 1,0 мкм в кількості 6,32 об. %. Тонка фракція гранульованого доменного шлаку сприяє підвищенню пластичності цементного тіста та активності цементу, збільшуючи міцність цементуючої матриці.

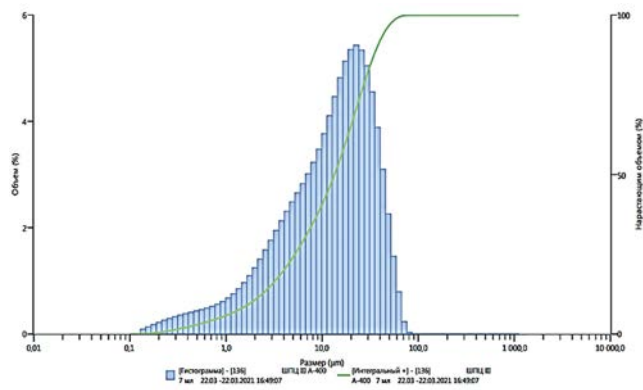


Рис. 5. Гістограма гранулометричного складу шлакопортландцементу

Основні показники шлакопортландцементу СЕМ III/A-S 32,5 R (ШПЦ III/A-400P), виготовленого на основі клінкеру нормованого мінералогічного складу згідно з EN 197-1:2011 та ДСТУ Б В.2.7-46:2010, наведені в табл. 2. Звідси видно, що границя міцності на стиск через 2 доби складає 16,7 та 19,2 МПа, а через 28 діб – 51,1 та 49,8 МПа відповідно. За рахунок підвищеної дисперсності ($S_{пит} = 4060$ cm^2/g) та оптимізованого гранулометричного складу створюється можливість збільшення швидкості тверднення шлакопортландцементу та отримання підвищених показників стандартної міцності. Значний резерв міцності у віці 28 діб (перевищення марочної міцності на 25 %) створює можливість економії цементу при будівельних роботах.

Шлакопортландцемент СЕМ III/A-S 32,5 R із вмістом гранульованого доменного шлаку (55 мас. %) має світлий колір, а ефективність його використання проявляється передусім у збільшенні стандартної та довготривалої міцності після 28 діб тверднення, мінімізації об'ємних і усадочних деформацій при бетонуванні масивних конструкцій з огляду на низьке тепловиділення при твердненні, високій водо- та корозійній стійкості, а також відсутності висолоутворення.

Таблиця 1.

Гранулометричний склад шлакопортландцементу СЕМ III/A-S 32,5 R ПрАТ «Івано-Франківськцемент»

Цемент	$S_{пит}, cm^2/g$	$\phi < 5$ мкм, %	$\phi < 10$ мкм, %	$\phi < 20$ мкм, %	$D[3;2]$ мкм	$D[4;3]$ мкм	$D_v(10)$ мкм	$D_v(50)$ мкм	$D_v(90)$ мкм
СЕМ III/A-S	4060	24,89	43,26	65,39	3,68	18,3	1,86	13,9	41,5

Основні властивості шлакопортландцементу з високою ранньою міцністю СЕМ III/A-S 32,5 R (ШПЦ III/A-400P)

Показник		Вимоги EN 197-1 (ДСТУ Б В.2.7-46)	Значення
Речовинний склад цементу, мас. %		Клінкер – 45,0 ГДШ – 55,0	Клінкер – 45,0 ГДШ – 55,0
Питома поверхня за Блейном, см ² /г		–	4060
Залишок на ситі 45 мкм, %		–	2,5
Нормальна густина тіста, %		–	30,8
Терміни тужавлення, хв	початок	≥60	190
	кінець	– (не менше 10 год)	282
Розплив конуса, мм		– (не менше 106 мм)	180 (118)
Міцність при стиску, МПа	2 доби	≥ 10,0 (15,0)	16,7 (19,2)
	7 діб	–	28,9 (32,6)
	28 діб	≥ 32,5 ≤ 42,5 (40,0)	51,1 (49,8)

На ПрАТ «Івано-Франківськцемент» виготовляється сульфатостійкий шлакопортландцемент гарантованої марки 400, умовне позначення: ШПЦ-СС 400-Д60. Сульфатостійкий шлакопортландцемент виробництва ПрАТ «Івано-Франківськцемент» марки 400 може застосовуватися для виготовлення бетонних і залізобетонних конструкцій, надземних, підземних, підводних споруд, будівельних розчинів. Особливо ефективно його застосування в гідротехнічному будівництві (морському і річковому). Внаслідок пониженого тепловиділення і підвищеної жаростійкості шлакопортландцемент використовують при виготовленні масивних споруд, а також конструкції гарячих цехів. Важливою характеристикою в умовах централізованого приготування бетонних сумішей є їх здатність до збереження властивостей в часі. Із збільшенням вмісту гранульованого доменного шлаку в складі шлакопортландцементу початок тужавіння відтягується, що важливо при тривалому транспортуванні бетонних сумішей до об'єкту будівництва, особливо влітку в умовах підвищених температур.

Бетонна суміш на основі ШПЦ III/A на 30–40% довше зберігає запроєктовану марку за легкоукладальністю порівняно з портландцементом ПЦ II/A-Ш-400, що має важливе значення при бетонуванні в літній період. Шлакомісні цементи в порівнянні з чистоклінкерними характеризуються високою міцністю в подальші терміни тверднення, хімічною стійкістю до дії агресивних середовищ, високою термостійкістю, постійністю зміни об'єму, стійкістю до стирання та сульфатної агресії.

Сульфатостійкий шлакопортландцемент забезпечує покращені міцнісні характеристики бетону, підвищену корозійну стійкість відносно проникнення хлоридів, дозволяє зменшити та пом'якшити сульфатну корозію, крім цього знижує можливість реакції луг-кремнезем. Понижений клінкер-фактор у шлакопортландцементі СЕМ III/A-S 32,5 R сприяє зниженню емісії CO₂ у процесі його виробництва в 2,2 рази на 1 т цементу (екологічний ефект).

Висновки

1. Висока якість інноваційного шлакопортландцементу загальнобудівельного призначення ПрАТ «Івано-Франківськцемент» забезпечується за рахунок регламентованого фазового складу та дрібнокристалічної мікроструктури портландцементного клінкеру, оптимізованого гранулометричного складу цементу та впровадження строгої системи контролю технологічних параметрів процесів виробництва.

2. Шлакопортландцемент характеризується низькою теплою гідратації та забезпечує високу стійкість до дії агресивного сульфатного середовища, високу водонепроникність бетону та характеризується меншими деформаціями усадки порівняно з портландцементом типу СЕМ I.

3. Шлакопортландцемент з нормованим мінералогічним складом доцільно використовувати для виготовлення бетонів, збірних та монолітних залізобетонних конструкцій, в дорожньому будівництві, а також для будівельних конструкцій з особливими вимогами щодо впливу агресивних середовищ; завдяки пониженому тепловиділенню створюється можливість його застосування при бетонуванні масивних споруд у гідротехнічному будівництві.

Література:

- Schneider M. The cement industry on the way to low-carbon future. *Cement and Concrete Research*. 2019. 124. P. 1–19.
- Scrivener K. L., John V. M., Gartner E. M. et al. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry // *Cement and Concrete Research*. 2018. Vol. 114. P. 2–26.
- Круць Т.М., Гев'юк І.М., Саницький М.А., Кропивницька Т.П. Принципи стратегії сталого розвитку в цементній промисловості // *Будівельні матеріали та виробі.* – 2015. – № 3-4. – С. 16-19.
- Giergiczny Z. Fly ash and slag. *Cement and Concrete Research*. 2019. 124. P. 1–18.
- Ушеров-Маршак А., Гергичны З., Малолепши Я. Шлакопортландцемент и бетон. Харьков, «Колорит», 2004. – 160 с.
- Kovalenko M. Технический семинар ПАО "ХайдельбергЦемент Украина". Кривий Ріг, 2013.
- Саницький М.А., Соболь Х.С., Марків Т.Є. Модифіковані композиційні цементі: навч. посіб. – Л.: Вид-во Львів. політехніки, 2010. – 132 с.
- Гоц В.І. Бетони і будівельні розчини: підручник / В.І. Гоц, В. В. Павлюк, П. С. Шиліук – К.: Основа, 2016. – 568 с.
- Саницький М.А., Марків Т.Є., Кропивницька Т.П. Вплив добавок доменного гранульованого шлаку на формування структури і властивостей модифікованого цементного каменю і бетону. Технический семинар ПАО "ХайдельбергЦемент Украина". Кривий Ріг, 2013.
- Oleskow M. The influence of particle size of granulated blast furnace slag on the hydration of slag Portland cement and its properties // *Cement and its application*. 2018. №6. P. 86–92.
- Штарк Й. Щелочная коррозия бетона / Перевод с немецкого А. Тулаганова. Под ред. П. Кривенко. – Киев, 2010. – 166 с.
- Гев'юк І.Н. Модернизация производства и лаборатории на ПАО «Івано-Франковскцемент» // *Цемент и его применение.* – 2012. – №1. – С. 142-145.
- VDZ «Practical and theoretical training of VDZ». Raw material preparation and grinding, 2016.