ISSN 1998 – 1295
№ 4-5 (40), 2015

ALITinform

INTERNATIONAL ANALYTICAL REVIEW
CEMENT. CONCRETE. DRY MIXTURES
МЕЖДУНАРОДНОЕ АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБОЗРЕНИЕ
ЦЕМЕНТ. БЕТОН. СУХИЕ СМЕСИ

XVIII МЕЖДУНАРОДНЫЙ СТРОИТЕЛЬНЫЙ
СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЙ
ФОРУМ

ЦЕМЕНТ. БЕТОН
СУХИЕ СМЕСИ

29 НОЯБРЯ – 1 ДЕКАБРЯ 2016 г.
Москва, Экспоцентр

ЖДЕМ ВАС ЕЖЕГОДНО! РЕГИСТРАЦИЯ НА САЙТЕ: WWW.INFOCEM.INFO

AQUASTOP

27–28 апреля 2016. Москва
Отель Холидей Инн Сущевский

April 27–28, 2016. Moscow
Hotel Holiday Inn Suschevskiy

IX МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

ГИДРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ И КРОВЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

IX INTERNATIONAL SCIENTIFIC-TECHNICAL CONFERENCE

WATERPROOFING AND ROOFING MATERIALS

ALITinform
Cement. Concrete. Dry Mixtures

Международная Ассоциация Метро

Московский метрополитен

Национальный кровельный союз

организаторы / organizers

ALITmix
СУХИЕ СМЕСИ ДЛЯ ПРОФЕССИОНАЛОВ

генеральный спонсор / general sponsor

aquastop.ru

III International Business Meeting White Nights: Cement. Concrete. Dry Mixtures 2015 — III Международная бизнес-встреча "Белые ночи: Цемент. Бетон. Сухие смеси — 2015" — 2

CEMENT / ЦЕМЕНТ

Goldstein L. Y.
The features of the structure and properties of vitreous granulated slag from the viewpoint of raising the operational and economic efficiency of its use in production of cement and other building materials

Гольдштейн Л. Я.
Особенности структуры и свойств стекловидных гранулированных шлаков с точки зрения повышения эффективности и экономичности их применения в производстве цемента и других строительных материалов — 6

[1]**Yu Q. J., Zhang T. S., Ouyang P., Wei J. X.**
Overview on optimized matching of cement clinker and supplementary cementitious materials to prepare sustainable blended cement (Part II)

[1]**Ю Ц. Цз., Чжан Т. С., Оуян П., Вэй Ц. С.**
Оптимальное соотношение клинкера и активных минеральных добавок для получения ресурсосберегающего смешанного цемента. Краткий обзор проблемы (Часть II) — 18

Bushikhin V. V., Lomtev A. Y., Kolton G. P.
Corrections value in Russian Federation Federal Law «On production and consumption waste» to intensify the use of industrial waste and by-products in cement production

Бушихин В. В., Ломтев А. Ю., Колтон Г. П.
Значение поправок, внесенных в федеральный закон РФ "Об отходах производства и потребления", для активизации использования промышленных отходов и побочных продуктов в цементном производстве — 30

Mikhin A. S.
A comparison of cement production efficiency with the wet, semi-dry and dry methods in the situation of JSC Sebryakovcement

Михин А. С.
Сравнение эффективности производства цемента на ОАО "Себряковцемент" по мокрому, полусухому и сухому способам — 40

CONCRETE / БЕТОН

Palomo A., Maltseva O., Fernandez-Jimenez A.
New additives for cement and concrete industry in the 21 century (Part II)

Паломо А., Мальцева О., Фернандес-Хименес А.
Промышленность в XXI веке. Новые добавки в цемент и бетон (Часть II) — 48

Trofimov B. Y.
The basics of raising the freeze-thaw resistance of heavy concrete

Трофимов Б. Я.
Основы повышения морозостойкости тяжелого бетона — 58

[1]**Wang W., Ph. D., Deng Z., M. S., Fu L., Ph. D.**
How to weaken the sensitivity of polycarboxylate-type superplasticizer with clay-bearing aggregates

[1]**Ван В., Ден З., М. С., Фу Л.**
Как снизить чувствительность поликарбоксилатного суперпластификатора к заполнителям, содержащим примеси глины — 76

DRY MIXTURES / СУХИЕ СМЕСИ

Markus Müller, Gerhard Lang
Targeted selection of PCE-based superplasticizers for dry mortars based on various binder systems

Мюллер М., Ланг Г.
Целевой подбор поликарбоксилатных суперпластификаторов для сухих смесей на основе различных вяжущих систем — 86

MARKETS / РЫНКИ

Pekka Pajakkala
Impacts of economic crisis on cement consumption — international review

Пекка Паяккала
Влияние экономического кризиса на объемы потребления цемента: международный обзор — 94

Publisher: ALITinform Ltd. Address: 197022, Russia, St. Petersburg, Instrumentalnaya str., 3B, office room 218. For post: 190068, Russia, St. Petersburg, P. O. Box 597

Tel./fax: +7 (812) 380-65-72. Office in Moscow: tel./fax: +7 (495) 580-54-36

Editor-in-chief: Bolshakov, E. L.; project coordinator: Bolshakova, N. A.; science editor of "Cement" section: Goldshtein, L. Y.; science editor of "Concrete" sections: Gunner, T. V.; managing editor: Kholodova S. I.; design and layout: Yatsko, R. M.; literary editor: Kizilo, V. S.; proof readers: Berglef, A. N., Fateeva, V. R.

The opinions, statements and advertising published in "ALITinform" are those of the authors only and are not necessarily those of the editorial staff. No confirmations or endorsements are intended or implied. After reprinting the references are obligatory. Printing: "Akcent". Print run: November 20, 2015.

Издатель: ООО «АЛИТинформ». Адрес: 197022, Россия, Санкт-Петербург, ул. Инструментальная, 3, лит. Б, офис 218. Почтовый адрес: 190068, Россия, Санкт-Петербург, а/я 597

Тел./факс: +7 (812) 380-65-72. Офис в Москве: тел./факс: +7 (495) 580-54-36

Главный редактор: Большаков Э. Л.; координатор проекта: Большакова Н. А.; научный редактор раздела «Цемент»: Гольдштейн Л. Я.; научный редактор раздела «Бетон» Гюннер Т. В.; выпускающий редактор: Холодова С.И.; дизайн и верстка: Яцко Р. М.; литературный редактор: Кизило В. С.; корректоры: Берглеф А. Н., Фатеева В. Р.

Редакция журнала «ALITinform» не несет ответственности за содержание рекламных объявлений и достоверность информации в опубликованных статьях, которая целиком возлагается на их авторов. Мнение редакции может не совпадать с мнением авторов. При перепечатке ссылки на издание обязательны. Типография «Акцент». Подписано в печать 20 ноября 2015 г.

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере массовых коммуникаций, связи и охраны культурного наследия. Свидетельство ПН № ФС77-31038 от 24 января 2008 г. Тираж 6 000 экз. Web: www.alitinform.ru; e-mail: info@alitinform.ru

III INTERNATIONAL BUSINESS MEETING WHITE NIGHTS: CEMENT. CONCRETE. DRY MIXTURES 2015

III МЕЖДУНАРОДНАЯ БИЗНЕС-ВСТРЕЧА «БЕЛЫЕ НОЧИ: ЦЕМЕНТ. БЕТОН. СУХИЕ СМЕСИ — 2015»

On May 26–28, the III International Business Meeting *White Nights: Cement. Concrete. Dry Mixtures 2015* took place at Grand Hotel Europe. The event was organized by the ALITinform: Cement. Concrete. Dry Mixtures International Analytical Review and the Russian Union of Builders. During two days, there were 25 presentations, and the event was attended by experts from 15 countries including Russia, Germany, China, Finland, Switzerland, Belarus, Belgium, Kazakhstan, Hungary, Portugal, Syria, Poland, Norway, Latvia, and Jordan.

26–28 мая в «Гранд Отеле Европа» прошла III Международная бизнес-встреча «Белые ночи: Цемент. Бетон. Сухие смеси», организованная совместно Международным аналитическим обозрением «АлитИнформ: Цемент. Бетон. Сухие смеси» и Российским союзом строителей (РСС). За два дня работы было представлено 25 докладов, в форуме приняли участие специалисты из 15 стран: России, Германии, Китая, Финляндии, Швейцарии, Белоруссии, Бельгии, Казахстана, Венгрии, Португалии, Сирии, Польши, Норвегии, Латвии и Иордании.

Среди важнейших проблем, которые активно обсуждались в рамках бизнес-встречи, был вопрос о влиянии международного экономического кризиса на промышленность строительных материалов, перспективах выхода из него, а также прогнозах дальнейшего развития отрасли в ЕС и России, как оптимистичных, так и консервативных. «Мы не хотим базировать свои прогнозы на видении экспертов. В основе должны быть данные, цифры и математическая модель», — отметил Янош Гаспар, управляющий директор «Buildecon — EECFA Central». Э. Л. Большаков, председатель комитета по цементу, бетону, сухим смесям Российского союза строителей, представил доклад о российском рынке цемента, в котором был дан анализ динамики использования этого важнейшего строительного материала в России и прогноз

A key problem that was discussed intensively at the business meeting was the impact of the crisis on the building material industry, the outlook for its ending, and forecasts of further development of the industry in the EU and Russia, which were both optimistic and conservative. "We do not want to base our forecasts on experts` vision. The foundation should be data, numbers, and a mathematical model," said Janos Gaspar, Managing Director of Buildecon — EECFA Central. Eduard Bolshakov, Chairman of the Committee of Cement, Concrete and Dry Mixtures of the Russian Union of Builders, made a presentation about the Russian cement market with an analysis of the Russian market dynamics, an outlook of the industry's development, and an overview of the problems that exist at the moment and possible ways of their solution. Pekka Pajakkala, Member of the Board of Directors of FORECON Oy, told about the cement market dynamics and changes in the sector of construction of residential, non-residential, industrial, and civil properties in USA, Europe, and Germany in connection with the GDP change from 2003 to 2017, noting the possibility of growth on the Russian building market in 2016 provided that the oil prices would continue growing. Michail Burmistrov, CEO of INFOLine-Analitika, and Ilya Volodko, General Director of EECFA Russia, investigated how the EU sanctions and the Ukrainian events could affect the building market in the next three years. Yuri Goncharov, President of the Russian Gypsum Association, used gypsum consumption as an example for stating that Europe has long been facing signs of market stagnation and that further growth will be provided by the emerging economies of Southeast Asia and Latin America. Tongbo Sui, Vice President of China Sinoma International Engineering, presented the results and development strategy of the Chinese cement industry for the next five years and said that now is the time when China has reached its peak in clinker production (60% of the global amount), which will be followed by a gradual reduction.

Overcoming the crisis by making companies more competitive was the next key discussion point at the meeting. Competitiveness improvement is basically about raising the production efficiency at cement plants. The guests discussed the need to complete retrofitting of the industry plants, which would cut energy costs and raise productivity radically. China is ready to share its relevant experience with Russia, as only 2% of equipment in the Chinese cement industry has not been upgraded.

развития отрасли, а также обозначены существующие на данный момент проблемы и возможные пути их решения. Пекка Паяккала, член совета директоров компании «Forecon Oy», проанализировал динамику цементного рынка и изменения в секторе строительства жилых, нежилых, промышленно-гражданских объектов в США, Европе и Германии на фоне изменения показателя ВВП с 2003 до 2017 гг., отметив вероятность роста строительного рынка России в 2016 г. при условии дальнейшего роста цен на нефть. М. Б. Бурмистров, генеральный директор «INFOLine-Аналитика», и И. В. Володько, генеральный директор компании «EECFA Russia», рассмотрели, как могут повлиять санкции ЕС и события на Украине на строительный рынок РФ в ближайшие три года. Ю. А. Гончаров, президент Российской гипсовой ассоциации, на примере потребления гипсовых вяжущих материалов подчеркнул, что в Европе уже давно наблюдаются признаки стагнации рынка, и дальнейший рост будет происходить за счет развивающихся стран Юго-Восточной Азии и Латинской Америки. Вице-президент Международной инжиниринговой компании «Sinoma» Тунбо Суи представил итоги работы и стратегию развития цементной промышленности Китая на следующие пять лет. При этом он отметил, что сейчас настал момент, когда Китай достиг пика объема производства клинкера (60% от мирового производства) и далее намечается постепенное снижение этого показателя.

Преодоление экономического кризиса через повышение конкурентной способности предприятий — другой важный вопрос, который был в центре внимания участников встречи. Вывод был следующим: повышение конкурентоспособности сводится к задаче обеспечения эффективности производства, в частности, на цементных предприятиях. Речь шла о необходимости завершения реконструкции предприятий отрасли, что позволит резко снизить энергозатраты и добиться роста производительности труда. По этому вопросу Китай готов поделиться своим опытом с Россией, так как в китайской цементной промышленности только 2% оборудования не прошли модернизацию.

Под председательством С. П. Сивкова, заведующего кафедрой химической технологии

Sergey Sivkov, Head of the Department of Chemical Technology of Composites and Binders at the D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, moderated a roundtable discussion on what should and can be done for raising the efficiency of the cement industry.

"All the waste should be a commodity," said Valentin Bushikhin, Science Adviser of the Industrial Design Department at the Ecology and Hygienics Institute. That was another key point of the presentation. China produces appr. 2.4 bln tons of cement per year, and the share of alternative fuel (AF) is 40%, whereas in Russia AF is not used at all with the exception of one plant in Slantsy, even despite all the opportunities that are available. On December 29, 2014, the law No. 89 entitled On Production and Consumption Waste, was signed, and it will become effective on January 1, 2016. As the speaker said, there is no other solution but the mutual interest of AF producers and consumers. Many speakers also remarked that more attention should be paid to pollution control in the process of production.

Alexander Ptichnikov, Technical Director of Mechel-Materials LLC, spoke of the benefits of Portland cement with the admixture of granulated blast furnace slag, which are as durable and cold-resistant as Portland cement.

Philippe Fonta, Managing Director of the Cement Sustainability Initiative, made a presentation entitled How to ensure the sustainability of concrete: the action of the Concrete Sustainability Council (CSC), and expressed great interest in contacts with Russian cement producers.

Luis Silva, Chairman of the Technical Committee of the European Mortar Industry Organization (EMO), and Eduard Bolshakov spoke of the situation on the dry building mixture market and the basic trends in technology development.

Of great interest was the presentation of Sergey Sivkov with the interesting summary of articles on prospective use of alternative cements. He told about the cement types that are alternative to Portland cement, in which area of construction they will find use (depending

композиционных и вяжущих материалов Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева, прошел круглый стол, на котором обсуждалось, что можно и нужно сделать для повышения эффективности производства цемента.

«Все отходы должны быть товаром», — подчеркнул в своем выступлении научный консультант департамента проектирования промышленных объектов Института проектирования, экологии и гигиены Санкт-Петербурга В. В. Бушихин. И этот тезис также явился лейтмотивом его выступления. Было отмечено, что в Китае при производстве ~2,4 млрд тонн цемента в год на долю альтернативного топлива (АТ) приходится 40%, в то время как в России АТ почти не используют, за исключением цементного завода «Цесла» в г. Сланцы Ленинградской области, несмотря на то, что такие возможности имеются. 29 декабря 2014 г. в РФ был принят Федеральный закон ФЗ-89 «Об отходах производства и потребления», который вступит в силу 1 января 2016 г. Этот закон имеет целью обеспечить «взаимную заинтересованность потребителя и производителя АТ» в решении этой важной задачи. Следует также уделять необходимое внимание и контролю над вредными выбросами в процессе производства и применения АТ. На этом вопросе акцентировали внимание и другие докладчики.

А. Г. Птичников, технический директор ОАО «Мечел», рассказал о преимуществах портландцемента с добавкой доменного гранулированного шлака, который по долговечности и морозостойкости не уступает обычному портландцементу.

Директор «Всемирной инициативы по устойчивому развитию цемента и энергоэффективности в строительстве» Филиппе Фонта, представивший доклад «Как увеличить экологичность и долговечность бетона: рекомендации Совета по устойчивому развитию бетона (CSC)», проявил большую заинтересованность в контакте с российскими производителями цемента.

О том, как обстоит дело на рынке сухих строительных смесей, и об основных тенденциях развития соответствующих технологий рассказали в своих

on their physical and chemical properties), and which materials are the future of the cement industry in the next 5–10 years. Jurgen Oecknick from PSA Zurich Area GmbH shared their experience of cutting the costs of concrete production without prejudice to the quality.

In the evening, the guests were offered a tour of the Neva where they were able to continue discussing the issues of the conference in detail.

The event content will be published in the next issues of ALITinform: Cement. Concrete. Dry Mixtures. International Analytical Review. We are grateful to all the speakers and participants of the meeting and hope that words will be followed by action, which can be discussed already at the next White Nights-2017 meeting in just two years.

докладах Луис Сильва, председатель технического комитета Европейской организации сухих смесей (EMO), и Э. Л. Большаков.

Большой интерес вызвала презентация С. П. Сивкова, в которой был представлен обзор работ о дальнейших перспективах применения альтернативных видов цементов. Докладчик рассказал, какие виды цементов могли бы являться альтернативой портландцементу, в какой области строительства они могли бы найти дальнейшее применение (в зависимости от их физико-химических свойств) и с какими материалами следует связывать будущее цементной промышленности в ближайшие 5–10 лет. Руководитель направления «PSA Zurich Area GmbH» Юрген Экник поделился опытом по снижению затрат при производстве бетона с сохранением требуемых параметров качества.

В рамках встречи гостей мероприятия ждала вечерняя прогулка по Неве, где участники смогли продолжить обсуждение затронутых на конференции научно-технических проблем.

Материалы по мероприятию будут опубликованы в ближайших выпусках Международного аналитического обозрения «АЛИТинформ: Цемент. Бетон. Сухие смеси». В заключение хотелось бы поблагодарить всех докладчиков и участников встречи, выразив уверенность в том, что за словами непременно последуют дела, о которых можно будет рассказать уже на следующей бизнес-встрече «Белые ночи-2017», которая состоится через два года.

Goldstein L. Y., Science Editor, ALITinform: Cement. Concrete. Dry Mixes. International Analytical Review, St. Petersburg, Russia

THE FEATURES OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF VITREOUS GRANULATED SLAG FROM THE VIEWPOINT OF RAISING THE OPERATIONAL AND ECONOMIC EFFICIENCY OF ITS USE IN PRODUCTION OF CEMENT AND OTHER BUILDING MATERIALS

Гольдштейн Л.Я., научный редактор, Международное аналитическое обозрение «Алитинформ: Цемент. Бетон. Сухие смеси», Санкт-Петербург, Россия

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СТЕКЛОВИДНЫХ ГРАНУЛИРОВАННЫХ ШЛАКОВ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ И ЭКОНОМИЧНОСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЦЕМЕНТА И ДРУГИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Abstract

One of the previous AlitInform publications [1] mentioned the issue of physical properties and other features of vitreous granulated slag, which are important for its practical use. E. g., water-yielding capacity (ability to yield moisture when stored in natural conditions without forced drying) and congelation capacity at handling and storage, especially in harsh climates, are essential when moist materials like granulated slag are used in cement production.

Research has shown that granulated fuel slag can, for example, yield moisture more intensively than blast furnace slag even in the course of natural storage. These matters are discussed in detail in this article.

Based on research and pilot production data, optimal process charts were developed for extracting granulated slag in places of its generation (heat power plants, metallurgic plants), shipping it to points of consumption (cement plants and other building material plants), and delivering them to production.

Key words: *physical properties and features of vitreous granulated materials; blast furnace and fuel slag; optimal process charts for extracting, shipping, and using such slag.*

Аннотация

В одной из предыдущих публикаций в журнале «АлитИнформ» [1] был упомянут вопрос о физических свойствах и присущих стекловидным гранулированным шлакам особенностях, имеющих существенное значение для их практического применения. Например, при использовании в производстве цемента влажных материалов, в частности гранулированных шлаков, большое значение имеет их влагоотдача (способность отдавать влагу при хранении в естественных условиях, без принудительной сушки) и способность к смерзаемости при транспортировке и складировании, особенно в суровых климатических условиях.

Результаты проведенных исследований показали, что топливные гранулированные шлаки обладают, например, способностью более интенсивно, чем доменные гранулированные шлаки, отдавать влагу даже в процессе естественного хранения. В предлагаемой вниманию статье эти вопросы рассматриваются достаточно подробно.

На основании данных, полученных в результате проведения исследовательских и опытно-промышленных работ, были разработаны возможные оптимальные технологические схемы отбора гранулированных

Introduction

Granulated blast furnace slag is a leader in the current structure of raw materials for the building materials industry (primarily as an active mineral admixture for cement production) both in the Russian Federation and in many other countries. The chemical and mineralogical characteristics of such slag are characterized by maximum content of the vitreous phase. Cements with addition of such slag are known for their relatively low water demand, quite good physical and mechanical properties of building mortars and concrete, low heat release at hardening, high sulfate resistance, and other important and useful building and technical properties.

Vitreous fuel slag is relatively new material for the cement technology. It is generated when solid fuel is burned in slag tap furnaces where the mineral part of the fuel is transformed into a melt. The slag melt comes to a water bath, which is a part of the furnace system, and forms granulated fuel slag. The main reasons why slag tap furnaces are used at large heat power plants are as follows:

- intensification of solid fuel combustion processes, which causes partial melting of the mineral part of the fuel in ordinary pulverized coal furnaces and therefore causes slagging of heating surfaces in boiler units;
- formation of ash deposits on heating surfaces, which are hard to remove and can sometimes be removed by turning into melt;
- damaging abrasive effect of ash particles (which are usually abrasive) on heating surfaces of boiler units.

Unfortunately, the slag trap factor of modern slag tap furnaces is far from 100% and usually it is under 60% [2, 3], due to which a great part of the mineral part of the fuel is trapped in the form of pulverized ash. There are processes for separate collection and removal of granulated slag and ash, but they are hardly used at the moment. Usually a mix of slag and ash is taken to ash dumps via a hydrotransport system. The ash dumps are quite complex hydraulic structures where ash and granulated slag are separated naturally. That involves formation of large areas (fields) of granulated slag, which contain very little ash, and it becomes possible to extract and ship the fuel slag, sometimes with a small addition of ash. Such opportunities were used quite effectively by Giprocement during pilot and implementation work in the project of producing hydraulic slag Portland cement with 40% granulated fuel slag admixture for building the high-rise dam of the Ust-Ilim hydropower plant. Fuel slag was brought to the cement plant by railway from the ash dump of the Nazarovskaya heat power plant, the biggest one in the Russian East Siberia. This granulated slag was also used by the Krasnoyarsk cement plant to produce cement with 20% slag admixture. Portland cement has been used widely in the building industry of the Krasnoyarsk Kray [4, 5].

The abovementioned work includes comparative research of the properties and features of fuel slag and blast furnace slag, which can and must be taken into account in the cement production technology for raising

шлаков в местах их образования (на тепловых электростанциях, на металлургических предприятиях), транспортировки (на цементные заводы и другие заводы строительных материалов) и их подачи в производство.

Ключевые слова: *физические свойства и особенности стекловидных гранулированных материалов; доменные и топливные шлаки; оптимальные технологические схемы отбора, транспортировки и использования таких шлаков.*

Введение

Доменные гранулированные шлаки в сложившейся структуре сырьевой базы для промышленности строительных материалов (прежде всего, как активная минеральная добавка при производстве цемента) занимают ведущее место не только в Российской Федерации, но и во многих других странах. Эти шлаки по своим химико-минералогическим характеристикам отличаются максимальным содержанием стекловидной фазы. Цементы с добавкой таких шлаков, как известно, характеризуются пониженной водопотребностью, достаточно высокими физико-механическими свойствами строительных растворов и бетонов, пониженным тепловыделением при твердении, повышенной сульфатостойкостью и другими важными и полезными строительно-техническими свойствами.

Топливные стекловидные шлаки — материалы сравнительно новые для цементной технологии. Они образуются при сжигании твердого топлива в энергетических топках с жидким шлакоудалением, в которых минеральная часть топлива превращается в расплав. Шлаковый расплав попадает в водяную ванну, представляющую собой часть топочного устройства, образуя топливный гранулированный шлак. Из причин, обусловивших применение энергетических топок с жидким шлакоудалением на крупных тепловых электростанциях, в первую очередь надо назвать следующие:

- интенсификация процессов сжигания твердого топлива, приводящая к частичному расплавлению минеральной части топлива в обычных пылеугольных топках и вследствие этого шлакованию поверхностей нагрева котлоагрегатов;
- образование трудноудаляемых отложений золы на поверхностях нагрева, устранить которые в некоторых случаях можно, превращая их в расплав;
- вредное истирающее воздействие частиц золы (как правило, абразивных) на поверхности нагрева котлоагрегата.

К сожалению, коэффициент шлакоулавливания современных энергетических топок с жидким шлакоудалением составляет обычно менее 60% [2, 3]. Поэтому значительная часть минеральной части топлива улавливается в виде пылевидной золы. Существуют схемы раздельного сбора и удаления граншлака и золы, но они в настоящее время, к сожалению, практически не применяются. Обычно смесь шлака и золы по системе

the operational and economic efficiency of the production process. The results of this work are described below.

Properties and structural features of vitreous granulated slag

The fundamental difference in the chemical composition of blast furnace slag and fuel slag is mainly the different content of iron oxides in the form of *FeO*. The existence of bivalent iron oxide in such slag is due to Fe_2O_3 dissociation in the raw materials used (furnace charge, the mineral component of fuel) at high temperatures of the production process (blast furnace or heat power). However, the *FeO* content in blast furnace slag is, for clear reasons, always slightly lower than in blast furnace slag.

Research [4] has shown that these circumstances have a significant effect on the fusibility and viscosity parameters of slag melt, which means that significant differences should also be expected in the structural and physical properties and features of the compared slag types. Indeed, major pilot projects by the Giprocement institute [4, 5] as well as laboratory studies have revealed a number of important properties and structural features of vitreous granulated slag. Some of these properties must always be taken into account when slag is used at cement plants or other enterprises of the building materials industry.

The results of research of some basic physical properties of the compared slag types, which are of the greatest practical importance from the viewpoint of use in building materials production, are shown below.

When moist materials (in our case, granulated slag) are used in production, their water-yielding capacity (i. e., ability to yield moisture when stored in natural conditions) and congelation capacity at handling and storage, especially in harsh climates, are essential.

For research in this field, somewhat modified methods of the All-Russia Thermal Engineering Institute (VTI, formerly the All-Union Thermal Engineering Institute) [6] were applied, which were used for studies of congelation and other properties of dice solid fuel.

The objects chosen for comparative research were average (representative) samples of blast furnace slag from the Magnitogorsk Metallurgic Plant and fuel slag from the big Nazarovskaya heat power plant in the Krasnoyarsk Kray. The chemical composition and some physical properties of these materials are shown in **Tables 1** and **2**.

One of the most complicated operation problems of plants that use granulated slag is congelation of moist slag at negative temperatures, primarily when shipped in railway cars as well as in hoppers and open (unheated) storage facilities. That causes unexpected idleness of railway cars and big production costs.

Based on research and industry experience, it was shown [4–6] that at temperatures close to 0 °C, only a part

гидротранспорта удаляется в шлакозолоотвалы, представляющие собой достаточно сложные гидротехнические сооружения. На этих отвалах происходит естественная сепарация золы и гранулированного шлака. При этом образуются большие участки («карты», «поля») граншлака, практически не содержащего примесей золы, и появляется возможность осуществить отбор и отгрузку топливного шлака, иногда с небольшой примесью золы. Такие возможности были достаточно эффективно использованы институтом «Гипроцемент» на Красноярском цементном заводе при проведении опытно-промышленных и внедренческих работ по освоению производства гидротехнического шлакопортландцемента с добавкой 40% топливного граншлака для сооружения высотной плотины Усть-Илимской гидроэлектростанции. Топливный шлак доставлялся на цементный завод железнодорожным транспортом со шлакозолоотвала крупнейшей в Восточной Сибири РФ Назаровской тепловой электростанции. Этот граншлак также применялся Красноярским цементным заводом для производства портландцемента с добавкой 20% шлака. Портландцемент широко использовался на предприятиях стройиндустрии Красноярского края [4, 5].

В ходе проведения указанных выше работ были выполнены сравнительные исследования свойств и особенностей топливных и доменных шлаков, которые могут и должны быть учтены в технологии производства цемента с целью повышения эффективности и экономичности производственного процесса. Результаты этих работ излагаются ниже.

Свойства и структурные особенности стекловидных гранулированных шлаков

Принципиальное отличие в химических составах доменных и топливных шлаков состоит главным образом в различном содержании оксидов железа, представленных *FeO*. Наличие в этих шлаках оксида железа в двухвалентной форме объясняется диссоциацией Fe_2O_3 в используемых сырьевых материалах (доменной шихте, минеральной части топлива) при высоких температурах производственного процесса (доменного или теплоэнергетического). При этом содержание *FeO* в топливных шлаках всегда намного выше, чем в доменных, по вполне понятным причинам.

Как показали исследования [4], указанные обстоятельства в значительной степени влияют на плавкостные и вязкостные характеристики шлаковых расплавов, а значит, следует ожидать и весьма заметных различий в структурных и физических свойствах и особенностях сравниваемых шлаков. Действительно, крупные опытно-промышленные работы, проведенные в свое время институтом «Гипроцемент» [4, 5], а также лабораторные исследования позволили отметить ряд важных свойств и структурных особенностей стекловидных гранулированных шлаков. Некоторые из этих свойств не могут не учитываться при использовании шлаков на цементных заводах, а также на других предприятиях промышленности строительных материалов.

Table 1. Chemical and phase composition of the compared slag types
Таблица 1. Химические и фазовые составы сравниваемых шлаков

Slag // Шлак	Oxide content, % // Содержание оксидов, %									Phase composition, % // Фазовый состав, %	
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O+Na_2O	TiO_2	FeO	Vitreous phase // Стекловидная фаза	Crystal phase // Кристаллическая фаза
Blast furnace // Доменный	36,40	12,70	0,18	39,89	7,42	0,18	1,58	0,76	0,51	93	4–5
Fuel // Топливный	34,60	8,52	10,53	33,89	3,90	0,20	0,63	0,30	5,30	88	2–3

Table 2. Some physical characteristics of slag
Таблица 2. Некоторые физические характеристики шлаков

Slag // Шлак	Density, g/cm³ // Плотность, г/см³	Bulk density, kg/l // Насыпная плотность, кг/л		Granulometric composition (%), sieve residue (mm) // Гранулометрический состав (%) — остатки на ситах (мм)								
		Loose // В рыхлом состоянии	Compact // В уплотненном состоянии	Under // Менее 0,25	0,25	0,50	1	2	3	5	7	10
Blast furnace // Доменный	2,90	1,10	1,22	0,4	0,3	11,3	18,2	48,4	5,2	9,9	5,7	0,2
Fuel // Топливный	2,30	1,54	1,64	1,0	2,9	3,1	36,5	25,3	18,0	4,1	2,7	6,4

of the water in moist materials is crystallized; the other part, which remains in supercooled state, does not crystallize even at extremely low temperatures (up to minus 40–50 °C). The moisture content that characterizes such non-freezing water was named «safe» moisture content *(W^6)*.

Therefore, all the moisture that is contained in the materials used (in our case, slag) can be divided as follows:

a) free moisture, which is least bonded with the material; its properties are only slightly different from those of common water, which is why it freezes at temperatures close to 0 °C;
b) bound moisture, which has stronger bonds with the material, and the existence of these bonds changes its physical properties quite significantly; e. g., this moisture does not freeze even at the lowest ambient temperatures that can occur in practice.

The value of «safe»moisture content can be found using the following two methods:

1. Measuring the rupture strength of frozen samples of the compared materials. At a certain moisture content of the material, the strength of the frozen sample becomes equal to zero. This is the safe moisture content. The facility for measuring the safe moisture content consists of a tearing machine and a refrigerator where a two-part case filled with slag is put for the test (**Fig. 1**). The case with the examined material is put inside the refrigerator for three hours at a temperature of minus 20–25 °C. After that, a tear test of the frozen material is performed. The experiments are done with material samples that have different moisture content.

2. Measuring the so-called «critical» moisture content, which is done according to the material (slag) moisture content curve as it is being dried.

Ниже приводятся результаты исследований некоторых основных физических свойств сравниваемых шлаков, имеющих наибольшее практическое значение при производстве строительных материалов.

При использовании влажных материалов (в данном случае гранулированных шлаков) большое значение имеет их влагоотдача, т. е. способность отдавать влагу при хранении в естественных условиях, а также смерзаемость при транспортировке и хранении на складе, особенно в суровых климатических условиях.

Для проведения исследований в этом направлении были использованы несколько видоизмененные методики, разработанные в ВТИ (Всесоюзном теплотехническом институте, теперь — Всероссийский теплотехнический институт) [6], которые применялись для изучения свойств, в том числе смерзаемости, мелкокускового твердого топлива.

В качестве объектов сравнительного изучения были приняты средние (представительные) пробы доменного шлака Магнитогорского металлургического завода и топливного шлака крупной Назаровской ГРЭС (Красноярский край). Химические составы и некоторые физические характеристики этих материалов приведены в **табл. 1** и **2**.

Одной из наиболее сложных эксплуатационных задач, стоящих перед заводами, на которых используются влажные гранулированные шлаки, является их смерзаемость при отрицательных температурах, прежде всего при перевозке в железнодорожных вагонах, а также в бункерах и на открытых (неотапливаемых) складах. Это приводит к сверхнормативным простоям вагонов и большим производительным затратам.

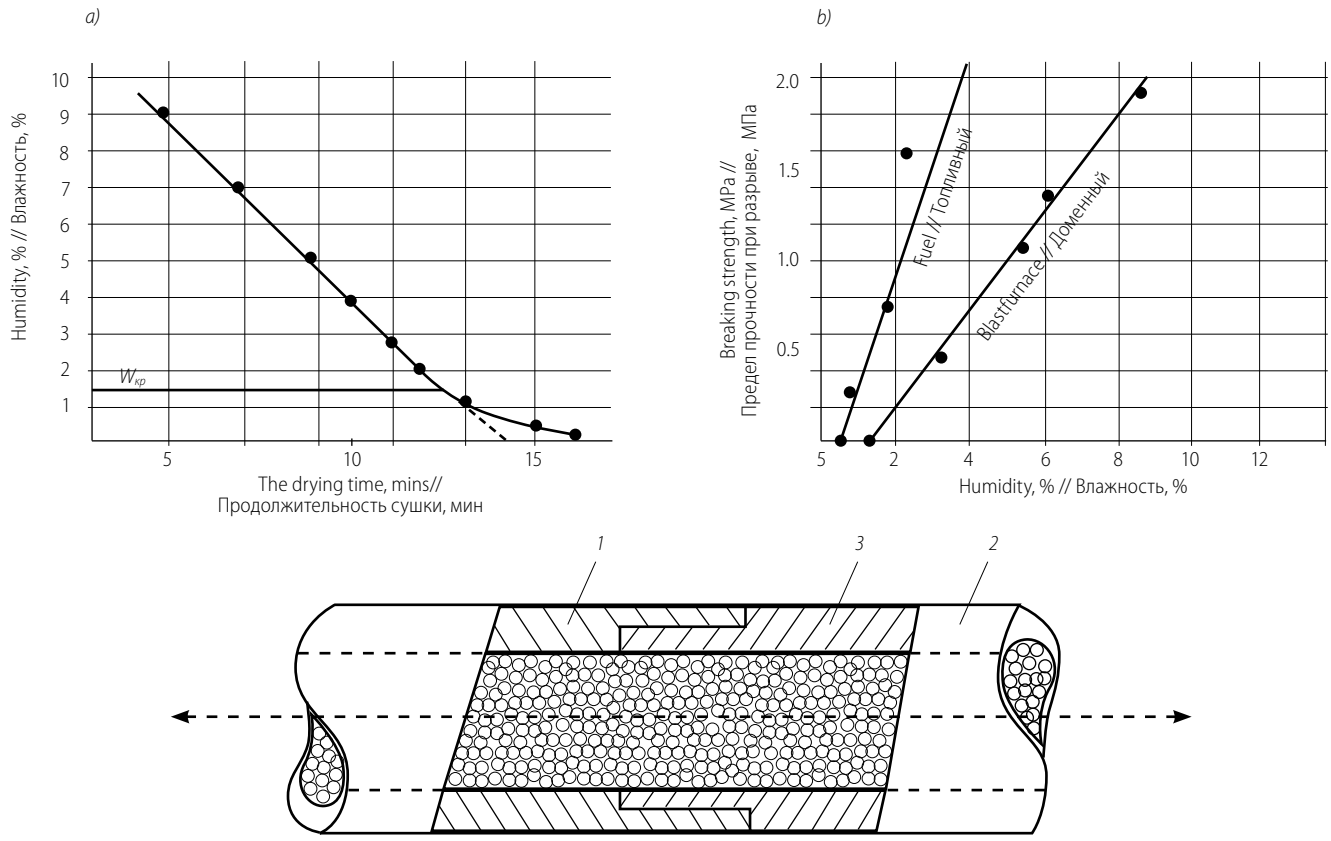


Fig. 1. Finding the safe (from the congelation point of view) moisture content of slag

Рис. 1. Определение безопасной (с точки зрения смерзаемости) влажности шлака

a — Dependence of the slag moisture content on duration // a — Зависимость влажности шлака от продолжительности сушки;

b — Dependence of the tear stress of congealed slag on its moisture content // b — Зависимость предела прочности при разрыве образца из смерзшегося шлака от его влажности;

1, 2 — Two-part metal case // 1, 2 — Разъемная металлическая гильза;

3 — Congealed slag // 3 — Смерзшийся шлак

In the course of drying, free moisture is first evaporated at a constant speed, and the chart of reduction of the moisture content with time is a straight line (see **Fig. 1**). This is followed by a period of evaporation of bonded moisture. The speed of evaporation slows down gradually, and the change of the moisture content of the material sample is a curve. The bend point on the chart corresponds to the moisture content when the slag only contains bonded moisture; this is the critical moisture content value. The device for determining the critical moisture content is a drier with automatic scales and a contact thermometer, which maintains a constant temperature in the device.

The experiments have shown that the «safe» moisture content for blast furnace slag is somewhat greater than the one for fuel slag (**Fig. 1, Table 3**). However, it should be noted that the safe moisture content values that were found by laboratory experiments do not appear to be the most desirable values. According to VTI data [6]. e. g., ground dice coal does not congeal when the moisture content exceeds the safe value by 3%. Based on practical experience of granulated blast furnace slag application, one can expect that the moisture content for normal shipping and handling conditions in the winter period should not exceed 4–5%.

На основании проведенных исследований и промышленного опыта было показано [4–6], что при температурах, близких к 0 °С, смерзается только часть воды, содержащейся во влажных материалах. Остальная часть, оставаясь в переохлажденном состоянии, не смерзается даже при сильных морозах (до минус 40–50 °С). Влажность, характеризующая незамерзающую влагу, получила название «безопасной» влажности *($W^{б}$)*.

Таким образом, всю влагу, содержащуюся в используемых материалах (в данном случае — в шлаках), можно разделить на:

а) свободную влагу, наименее прочно связанную с материалом; по своим свойствам она мало отличается от обычной воды и поэтому замерзает при температуре, близкой к 0 °С;

б) связанную влагу, имеющую более прочные связи с материалом; причем наличие этих связей весьма существенно изменяет ее физические свойства: эта влага, например, не замерзает при самых низких встречающихся на практике температурах наружного воздуха.

Table 3. Safe (from the congelation point of view) moisture content of slag
Таблица 3. Безопасная (с точки зрения смерзаемости) влажность шлаков

Slag // Шлак	Safe // Безопасная ($W^{6)}$	Moisture content, % // Влажность, %	
		Equilibrium // Равновесная, φ = 100%, t = 20°C	In the first critical point // В первой критической точке
Blast furnace // Доменный	0,7	0,9	0,8
Fuel // Топливный	1,3	1,3	1,3

Further research, namely, results of analysis of the dependence of the moisture content of the compared slag types (blast furnace slag and fuel slag) on the water free flow time (**Table 4**) have shown that dehydration of fuel slag down to a safe moisture content takes much less time than that of blast furnace slag. Therefore, the easiest way of natural (no drying) dehydration of fuel slag is storing it in stacks using the simplest drainage system.

As it has already been noted, the reasons for the differences in the properties of blast furnace slag and fuel slag can be explained by the very different content of iron oxides, primarily *FeO*, in their composition (see below). These differences also cause the differences in the viscosity parameters of slag melt and therefore the density of the structure of granulated slag (cooled abruptly in water).

A research of the compared slag types by the mercury injection method has shown (**Fig. 2**) that the total integral porosity of fuel slag is much lower than the total porosity of blast furnace slag. Importantly, this difference remains when the compared slag types are ground to the same residue on sieve No. 008, which is equivalent to 14–15%. The obtained experimental data has shown that the cements (containing fuel slag which has much denser structure) at the same have lower water demand comparing with cements with similar material composition, which has additives of blast furnace slags.

The measurements of natural bulk coal for natural slope of the same slag types depending on their moisture content has shown (**Fig. 3**) that there are remarkable differences in this case as well. Both fuel slag and blast furnace slag have similar values of the natural slope angle (φ^o) as their moisture content increases from 0.5% to 5%, which then increase respectively from 40–42% to 61–65°. When the moisture content increases up to 12%, the natural slope angle value that was determined for fuel slag (75°) is much greater than the value for blast furnace slag (67°). These differences, too, can be explained by the arguments that are stated above. It appears that moisture in fuel slag concentrates in the surface layer of the granules, while in blast furnace slag moisture can penetrate deep inside the granules due to the relatively high porosity of the slag.

At the final stage of the research, the safe moisture content and maximum moisture retention capacity for slag from a number of Russian metallurgic plants and heat power plants [4, 5] were determined. The obtained data confirmed that the values of safe (and therefore the critical) moisture content for blast furnace slag is lower than those for fuel slag. The maximum moisture retention capacity for fuel slag, just as it had been expected,

Величина «безопасной» влажности может быть определена двумя следующими способами:

1. Измерение предела прочности при разрыве замороженных проб сравниваемых материалов. При определенной влажности материала прочность замерзшего образца становится равной нулю. Эта влажность и является «безопасной». Установка для определения «безопасной» влажности состоит из разрывной машины и холодильной камеры, внутри которой при испытании помещается разъемная гильза, заполненная шлаком (**рис. 1**). Гильза с исследуемым материалом помещается в холодильную камеру на 3 часа при температуре минус 20–25°C. Затем производится испытание на разрыв смерзшегося материала. Эксперименты проводятся с пробами материала, имеющими различную влажность.

2. Определение так называемой «критической влажности», которое производится по кривой изменения влажности материала (шлака) при его сушке.

В процессе сушки сначала происходит испарение свободной влаги с постоянной скоростью, и график снижения уровня влаги во времени представляет собой прямую линию (см. **рис. 1**). Затем наступает период испарения связанной влаги. Скорость испарения постепенно замедляется, и изменение влажности пробы материала представляет собой кривую линию. Точка перегиба на графике соответствует влажности, при которой в шлаке содержится только связанная влага. Это и есть значение критической влажности. Прибор для определения величины критической влажности представляет собой сушильную камеру с автоматическими весами и контактным термометром, при помощи которого в приборе поддерживается постоянная температура.

Эксперименты показали, что для доменного шлака «безопасная» влажность оказалась несколько выше, чем для топливного (**рис. 1, табл. 3**). Однако следует отметить, что экспериментально определенные в лабораторных условиях значения безопасной влажности, по-видимому, не являются теми величинами влажности шлаков, к которым непременно следует стремиться. По данным ВТИ [6], например, при влажности, превышающей безопасную на 3%, кусковой дробленый уголь не смерзается. Исходя из практического опыта использования граншлаков на цементных заводах, можно предположить, что и влажность топливных шлаков для обеспечения нормальных условий

Table 4. Change in the moisture content of slag (%) at free water flow
Таблица 4. Изменение влажности шлаков (%) при свободном стекании воды

Water flow time, hours // Время стекания воды, час	0	0,25	0,5	1	2	4	8	12
Blast furnace slag // Доменный шлак	17,3	13,8	10,8	9,9	8,7	7,9	7,6	6,3
Fuel slag // Топливный шлак	18,5	12,0	7,1	6,6	6,4	5,9	5,0	2,5

was 4–5 times lower as compared to the corresponding values for blast furnace slag. It should be noted that the parameters of the examined physical properties (primarily the safe moisture content) depend greatly on the granulometric composition of the slag, which is predictable in view of the fact that the total surface area of the considered material is always less in the case of bigger granules.

Such significant differences in the physical properties of the compared granulated materials may be explained as follows. According to the existing views about the structure of vitreous materials, one can assume that when a significant amount of bivalent *FeO* iron is present in a slag melt (which is especially typical for fuel slag), the infinite chains of silicon and oxide complexes, e. g., the tetrahedrons that form the slag melt structure, are broken. The chain length decreases (as shown conventionally in **Fig. 4**), which reduces the melt viscosity. As a result of the melt viscosity decrease, an increase of the structure density (reduction of porosity) of the hardened slag can be expected as most volatile components are removed from the melt. Indeed, fuel slag always contains less volatile components like SO_3 and alkalis as compared to blast furnace slag.

Another process factor that is just as important is the lower water demand of building mortars and concrete mixes based on cement with fuel slag admixtures as compared to similar cements that contain blast furnace

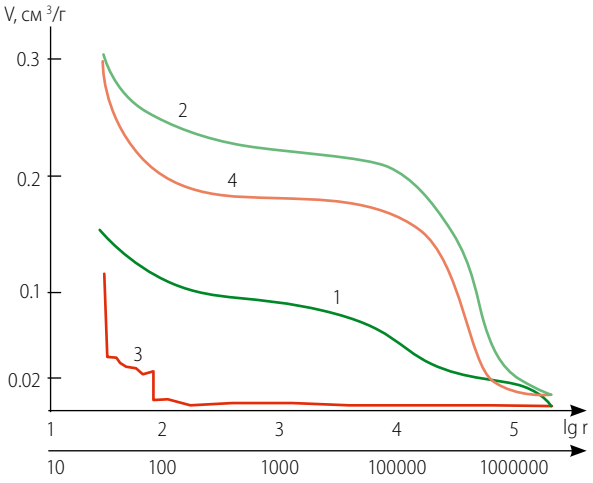


Fig. 2. Comparative porosity charts of blast furnace slag and fuel granulated slag
Рис. 2. Сравнительные порограммы доменного и топливного гранулированных шлаков
1 — Blast furnace slag // 1 — Доменный шлак;
2 — The same, ground // 2 — То же, измельченный;
3 — Fuel slag // 3 — Топливный шлак;
4 — The same, ground // 4 — То же, измельченный

транспортировки и разгрузки в зимний период не должна превышать 4–5%.

Дополнительные исследования — результаты изучения изменения зависимости влажности сравниваемых шлаков (доменного и топливного) от времени свободного стекания воды — показали (**табл. 4**), что для обезвоживания топливного шлака до безопасной влажности требуется значительно меньше времени, чем для доменного. Таким образом, наиболее простым способом естественного (без сушки) обезвоживания топливного шлака представляется хранение его в штабелях с применением простейшей дренажной системы.

Причины различий в свойствах доменных и топливных шлаков можно объяснить, как уже отмечалось, большой разницей в содержании оксидов железа в их составе, прежде всего *FeO*, что имеет важное значение (см. ниже). Указанные различия обусловливают и различия в характеристиках вязкости шлаковых расплавов и, как следствие, в плотности структуры гранулированных (резко охлажденных в воде) шлаков.

Исследование сравниваемых шлаков методом ртутной порометрии показало (**рис. 2**), что суммарная (интегральная) пористость топливного шлака оказывается значительно меньшей по сравнению с суммарной пористостью доменного шлака. Важно отметить, что это различие сохраняется и при измельчении сравниваемых шлаков (до одинакового остатка на сите № 008, равного 14–15%). Полученные экспериментальные данные показали, что цементы с добавкой топливных шлаков, имеющих более плотную структуру, обладают в то же время меньшей водопотребностью по сравнению с цементами аналогичного вещественного состава с добавкой доменных шлаков.

Выполненные определения величины насыпного угла естественного откоса для этих же шлаков в зависимости от их влажности показало (**рис. 3**), что заметные различия наблюдаются и в этом случае. Как топливный, так и доменный шлаки при увеличении их влажности от 0,5 до 5% характеризуются близкими значениями угла естественного откоса (φ^o), соответственно возрастающими от 40–42% до 61–65°. При увеличении влажности до 12% величина угла естественного откоса, определенная для топливного шлака (75°), заметно превышает значение (67°), полученное для доменного шлака. Эти различия также можно объяснить с точки зрения высказанных выше соображений. Влага в топливных шлаках, по-видимому, концентрируется в поверхностном слое гранулы, в отличие от доменного шлака, где влага вследствие относительно высокой его пористости может проникать достаточно глубоко внутрь гранулы.

slag, which was noted in the course of research and pilot industry works. That becomes clear if one takes into account that the different porosity of fuel and blast furnace slag remains when the slag is ground (**Fig. 2**). This feature comparing slags was emphasized above.

Possible technical solutions and process charts for using granulated slag in production processes

The abovementioned features of vitreous granulated slag can be considered in several aspects, which are of practical importance. In particular, if slag dehydration by free water flow occurs relatively quickly, it appears most feasible to dehydrate such slag right where it is generated (at metallurgic plants or heat power plants) and to store it at special sites with drainage. This way, slag congelation in winter conditions during shipping and storage can be avoided. Further dehydration of slag during storage at the places of its use in production will make it possible to avoid forced drying in special facilities, which is the case at present.

A while ago, the Ministry of Energy of the USSR ordered the Tomsk branch of the Teploelektroproyekt institute (currently, Atomteploelektroproyekt institute) to design fundamental layouts of installations and facilities for extracting, dehydrating, and shipping fuel slag to consumers based on Giprocement's initial data and subject to the features of its physical properties. These layout are shown in **Fig. 5**. Clearly, such technical solutions (in a very simplified form) are quite suitable for blast furnace slag.

In case of very wet fuel slag (it spends a long time at ash dumps in a water environment), the slag receiver where slag is fed hydraulically is equipped with three slag

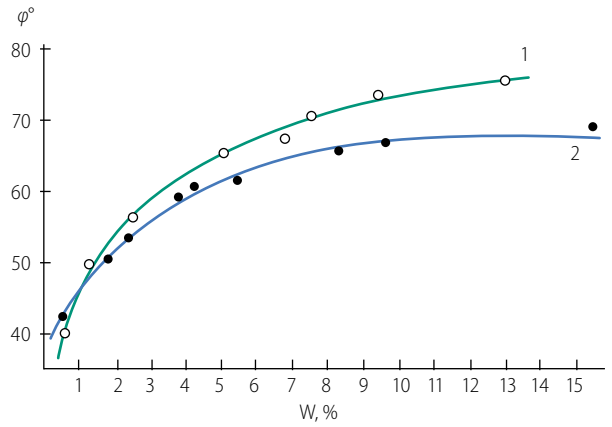


Fig. 3. Change of the natural slope angle of fuel and blast furnace slag depending on their moisture content

Рис. 3. Изменение насыпного угла естественного откоса топливного и доменного гранулированных шлаков в зависимости от их влажности

1 — Fuel slag from the Nazarovskaya CHPP //
1 — Топливный шлак Назаровской ГРЭС;

2 — Blast furnace slag from the Magnitogorsk Metallurgic Plant //
2 — Доменный шлак Магнитогорского металлургического завода

На заключительном этапе исследований были проведены определения величин безопасной влажности и величин максимальной влагоемкости для шлаков ряда отечественных металлургических заводов и тепловых электростанций [4, 5]. Полученные данные подтвердили, что значения безопасной (а следовательно, и критической) влажности для доменных шлаков оказываются более низкими, чем для топливных. Значения же максимальной влагоемкости топливных шлаков, как и ожидалось, оказались в 4–5 раз ниже по сравнению с соответствующими величинами для доменных шлаков. Необходимо отметить, что показатели исследованных физических свойств (прежде всего, безопасной влажности) в значительной степени зависят и от гранулометрического состава (размера гранул) шлаков. Это представляется достаточно объяснимым, учитывая, что суммарная поверхность рассматриваемых материалов всегда меньше в случае более крупных гранул.

Столь существенные различия в физических свойствах сравниваемых гранулированных материалов можно попытаться объяснить следующим образом. В соответствии с существующими представлениями о структуре стекловидных материалов можно предположить, что при наличии в шлаковом расплаве существенного количества двухвалентного железа *FeO* (что особенно характерно для топливных шлаков) происходит разрыв бесконечных цепочек из кремнекислородных комплексов, например тетраэдров, образующих структуру шлакового расплава. Длина цепочек уменьшается (это условно показано на **рис. 4**), что приводит к снижению вязкости расплава. В результате уменьшения вязкости расплава можно ожидать повышения плотности структуры (снижения пористости) застывшего шлака вследствие удаления из расплава основного количества летучих компонентов. Действительно, в топливных шлаках обычно содержится меньше летучих компонентов, например SO_3 и щелочей, по сравнению с доменными шлаками.

Не менее важным технологическим фактором является отмеченная в процессе проведения исследовательских и опытно-промышленных работ меньшая водопотребность строительных растворов и бетонных смесей на основе цементов с добавками топливных шлаков по сравнению с аналогичными цементами, содержащими доменный шлак. Это становится понятным, если учесть, что различие в пористости топливного и доменного шлаков сохраняется при их измельчении (**рис. 2**). Эта особенность сравниваемых шлаков была особо подчеркнута выше.

Возможные технические решения и технологические схемы при использовании гранулированных шлаков в производственном процессе

Отмеченные выше особенности стекловидных гранулированных шлаков могут рассматриваться в нескольких аспектах, важных в практическом

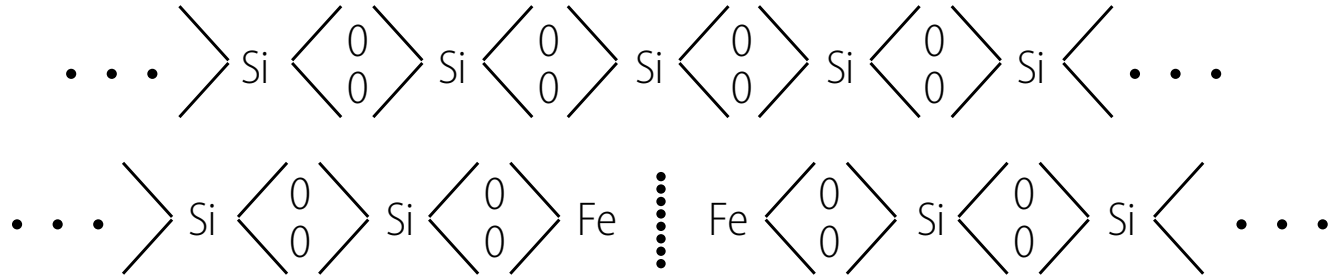


Fig. 4. Suggested structural changes in slag glass under the effect of bivalent iron *(FeO)* that was added to the structure

Рис. 4. Предполагаемая схема структурных изменений в шлаковом стекле под влиянием внедренного в структуру шлака двухвалентного железа *(FeO)*

settlers, pumps for clarified water, storage facilities for dried slag, and grab cranes. The settlers are operated as follows: the first settler is filled with slag at the same time as water settling and drainage take place in the second one and slag is loaded in transport facilities in the third one. Slag pulp (in the event of temporary absence of slag consumers) can also be fed directly to the ash dump. Water that has been separated from slag is exported to a pit via special channels and pipelines and used in the circulating cycle.

Design studies of fundamental processes for using granulated fuel slag in cement production were done at the Giprocement institute (Y. A. Makeyev, etc.) [7]. The only process stages of cement production that were considered were the ones related to acceptance, storage, and dehydration of slag.

Design studies were performed for the following three options (**Fig. 6 (a, b, c)**):

Option I. Slag arriving to the factory with a moisture content of under 4% is accepted, stored, and released for production. Slag is stored at an open ground-level storage facility. Its capacity provides for the required slag reserve. It is expected that slag dehydration down to 4% moisture content is performed at the heat power plant from where the slag is delivered. Further (natural) dehydration of the slag in the summer period occurs when it is stored at the storage facility. In the winter period, slag can be dried additionally in the process of cement grinding.

Option II. Slag arriving to the factory during the year has a moisture content of 10–15%. Its acceptance, storage, drying, and subsequent release for production are done using the most popular system with a drying drum or another drying facility. It is expected that slag is dried additionally in the winter period only. In the summer period (positive temperatures), natural slag dehydration (with the simplest drainage system) occurs directly at the factory storage facility. It is also possible to dry slag (if necessary) during grinding.

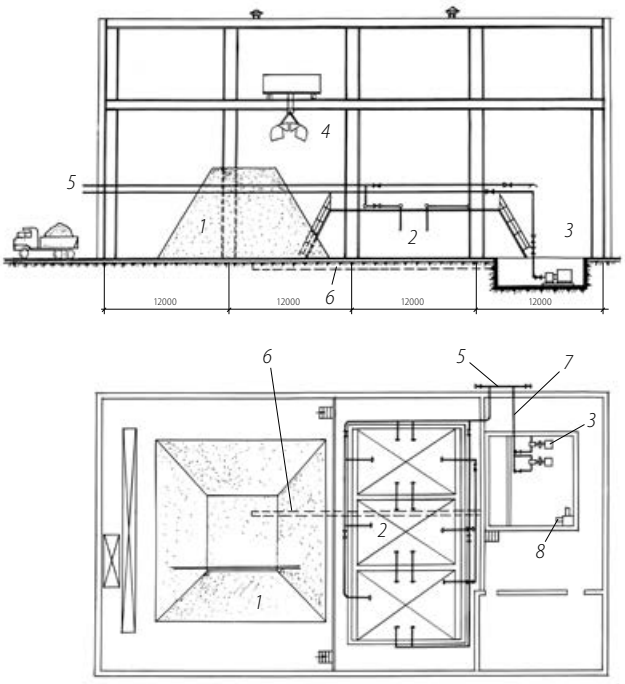
Option III. Slag arriving to the factory with an initial moisture content of 10–15% is accepted at positive temperatures only, stored, and then released for production. Slag is stored at an open high capacity storage facility (based on the six-month need of the factory). In the winter period, naturally dehydrated slag (with the

отношении. Так, например, если для обезвоживания шлаков путем свободного стекания влаги требуется сравнительно непродолжительное время, то, по-видимому, обезвоживание таких шлаков наиболее целесообразно осуществлять непосредственно на местах их образования (металлургические заводы, тепловые электростанции), складируя их на дренированных площадках. Таким образом, можно будет избежать смерзания шлаков в зимних условиях при транспортировке и хранении. Дополнительное обезвоживание шлаков при хранении их в местах использования в производстве позволит исключить принудительную сушку шлаков в специальных устройствах, как это делается в настоящее время.

В свое время Минэнерго СССР поручило Томскому отделению института «Теплоэлектропроект» (теперь институт «Атомтеплоэлектропроект») на основании исходных данных «Гипроцемента» разработать принципиальные схемы установок и устройств для отбора, обезвоживания и отгрузки потребителям топливных шлаков, с учетом особенностей их физических свойств. Эти схемы показаны на **рис. 5**. Понятно, что такие технические решения (в значительно упрощенном виде) вполне пригодны и для доменных шлаков.

В случае сильно оводненных топливных шлаков (они длительное время находятся на шлакозолоотвалах, в водной среде) шлакоприемное устройство, куда шлак подается гидравлическим способом, оснащено тремя отстойниками шлака, насосами для откачки осветленной воды, складами осушенного шлака, грейферными кранами. Эксплуатация отстойников организована следующим образом: одновременно первый отстойник заполняется шлаком, во втором происходят отстой воды и дренирование, из третьего проводят погрузку шлака в транспорт. Предусмотрена возможность подачи шлаковой пульпы (в случае временного отсутствия потребителей шлака) непосредственно на шлакозолоотвал. Отделяемая от шлака вода по специальным каналам и трубопроводам отводится в приямок и используется в оборотном цикле.

В институте «Гипроцемент» (Ю. А. Макеев и др.) были выполнены проектные проработки принципиальных технологических схем применения топливных гранулированных шлаков в цементном



1 — Slag storage facility // Склад шлака
2 — Slag basin // Шлакоотстойник
3 — Clear water pump // Насос осветленной воды
4 — Grab crane // Грейферный кран
5 — Slag pipeline to the dump // Шлакопроводы на шлакоотвал
6 — Slag stack drainage canal // Канал для дренирования штабеля шлака
7 — Clear water pipeline // Трубопровод осветленной воды
8 — Drainage pump // Дренажный насос

Fig. 5. Systems for dehydration directly at heat power plants and shipping to fuel slag consumers

Рис. 5. Схемы обезвоживания непосредственно на тепловых электростанциях и отгрузки потребителям топливных шлаков

drainage system) is released for production from the storage facility.

Conclusion

The article focuses on properties and features of the structure of vitreous slag (blast furnace and fuel), which must be taken into consideration and are useful for raising the technical and economical efficiency of applying such slag for production of cement and other building materials. The useful physical properties of such slag are mainly related to its structural porosity, which provides high water-yielding capacity and therefore lower congelation of the slag during shipping and handling.

However, the porosity of the discussed slag materials cannot be discussed without reference to the matter of their grindability, which depends directly on the porosity of their structure.

производстве [7]. Рассматривались только переделы производства цемента, связанные с приемом, хранением и обезвоживанием шлаков.

Проектные проработки выполнялись по следующим трем вариантам (**рис. 6**):

Вариант I. Предполагается, что обезвоживание шлака до влажности 4% осуществляется на тепловой электростанции, откуда поставляется шлак. Дальнейшее (естественное) обезвоживание шлака в летний период происходит на открытом складе. В зимний период возможна подсушка шлака в процессе помола цемента.

Вариант II. Сушка и последующая подача шлаков с влажностью 10–15% производится по наиболее распространенной схеме с применением сушильного барабана или другого сушильного устройства. Предполагается, что сушка шлака осуществляется только в зимний период. В летний период (при плюсовых температурах) обезвоживание шлака естественным путем (с применением простейшей дренажной системы) производится непосредственно на заводском складе. Предусматривается также возможность подсушки шлака (в случае необходимости) в процессе помола.

Вариант III. Шлаки с начальной влажностью 10–15% принимаются только при плюсовых температурах, хранятся на открытом складе повышенной вместимости (из расчета шестимесячной потребности завода). В зимний период обезвоженный естественным путем (с применением дренажной системы) шлак подается в производство со склада.

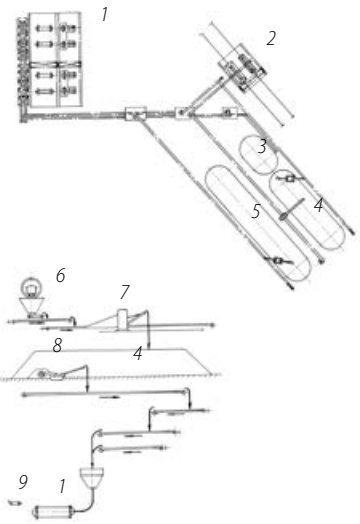
Заключение

Автор статьи сосредоточил внимание на свойствах и особенностях структуры стекловидных шлаков (доменных и топливных), которые важны для повышения технической и экономической эффективности их применения в производстве цемента и других строительных материалов. Полезные физические свойства этих шлаков касаются прежде всего структурной пористости, обеспечивающей их повышенную влагоотдачу и, следовательно, уменьшение смерзаемости в процессе транспортировки и складирования.

При этом, касаясь вопроса пористости обсуждаемых шлаковых материалов, мы не можем обойти вниманием и вопрос их размолоспособности, прямо зависящей от плотности их структуры.

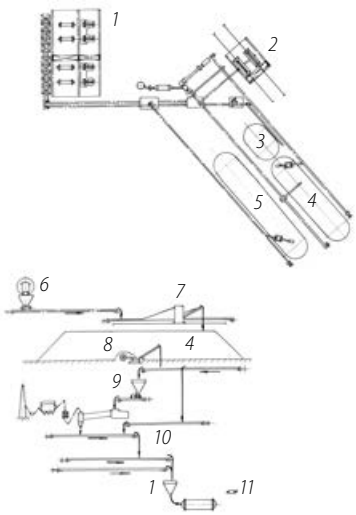
Проведенные в лабораторных условиях исследования показали, что размолоспособность топливных шлаков заметно уступает этой характеристике для доменных шлаков, обладающих большей пористостью. При этом характеристики размалываемости значительно улучшаются при помоле совместно с клинкером, как это и происходит в производственных условиях.

Option I // Вариант I



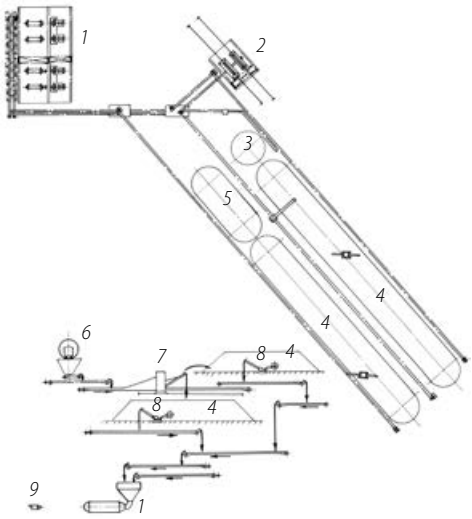
1 — Cement mill department // Отделение цементных мельниц
2— Receiver // Приемное устройство
3— Gypsum // Гипс
4 — Slag // Шлак
5 — Clinker // Клинкер
6 — Receiver with rotary car dumper // Приемное устройство с роторным вагоноопрокидывателем
7 — Stacker // Штабелеукладчик
8 — Rotary excavator // Роторный экскаватор
9 — Combustion chamber // Камера сгорания

Option II //Вариант II



1 — Cement mill department // Отделение цементных мельниц
2 — Receiver // Приемное устройство
3 — Gypsum // Гипс
4 — Slag // Шлак
5 —Clinker // Клинкер
6 — Receiver with rotary car dumper // Приемное устройство с роторным вагоноопрокидывателем
7 — Stacker // Штабелеукладчик
8 — Rotary excavator // Роторный экскаватор
9 — Slag drying department // Сушильное отделение
10 — Dry slag transportation // Транспорт сухого шлака
11 — Combustion chamber // Камера сгорания

Option III // Вариант III



1 — Cement mill department // Отделение цементных мельниц
2 — Receiver // Приемное устройство
3 — Gypsum // Гипс
4 — Slag // Шлак
5 — Clinker // Клинкер
6 — Receiver with rotary car dumper // Приемное устройство с роторным вагоноопрокидывателем
7 — Stacker // Штабелеукладчик
8 — Rotary excavator // Роторный экскаватор
9 — Combustion chamber // Камера сгорания

Fig. 6. Systems for acceptance, dehydration, and storage of granulated slag at a cement plant (options I, II, III).
Рис. 6. Схемы приема, обезвоживания и складирования гранулированного шлака на цементном заводе (варианты I, II, III).

Research in laboratory conditions has shown that the grindability of fuel slag is much less than that of blast furnace slag, which has greater porosity. At the same time, the grindability parameters improve greatly when slag is ground with clinker, as it is done in real production conditions.

Laboratory research at Giprocement [4, 5] has shown that the grindability of cement containing both fuel slag and blast furnace slag becomes worse in the entire range of the *slag: clinker* ratios. However, it should be noted that these results are different from data of other researchers [8] who believe that, e. g., adding granulated blast furnace slag in the amount of 40% improves the grindability of the slag and clinker mix as compared to that of mix containing 20% fuel slag.

In the author's opinion, these differences can be explained by the certain relativity and conventionality of data that are obtained when the grindability of material is studied on a small laboratory mill. Based on results of his own experiments that were part of relevant work in real process conditions, the author came to the following conclusions. In the course of factory grinding, especially when modern mills of large diameter and productivity are used, the grindability characteristics of materials with different physical properties (e. g., the porosity and density ratio) become practically the same.

Лабораторные исследования, выполненные в свое время в «Гипроцементе» [4, 5], показали, что размалываемость цементов, содержащих как топливные, так и доменные шлаки, ухудшается во всем диапазоне соотношений *шлак: клинкер*. Однако необходимо отметить, что эти результаты расходятся с данными других исследователей [8], которые считают, что, например, добавка топливного граншлака в количестве 40% улучшает размалываемость шлакоклинкерной смеси по сравнению с размалываемостью смеси, содержащей 20% топливного шлака.

Эти различия, по мнению автора статьи, могут быть объяснены известной относительностью и условностью данных, получаемых при изучении характеристик размалываемости материалов в небольшой лабораторной мельнице. Автор настоящей статьи, основываясь на результатах собственного опыта, полученненного при проведении соответствующих работ в производственных условиях, утверждает следующее. В процессе производственного помола, особенно при использовании современных помольных агрегатов большого диаметра и производительности, характеристики размолоспособности материалов с различными физическими свойствами (например, соотношением пористости и плотности) практически нивелируются.

References // Литература

1. *Гольдштейн Л.Я.* О необходимости и целесообразности повышения качественных и технологических характеристик золошлаков тепловых электростанций с целью их успешного применения в производстве цемента и других строительных материалов (часть II) // Международное аналитическое обозрение «Алитинформ: Цемент. Бетон. Сухие смеси». 2013. №6.
2. *Мелентьев В.А., Нагли Е.З.* Гидрозолоудаление в золоотвалы. Л.: «Энергия», 1968.
3. *Швец И.Т., Тулубинский В.И., Букшпун И.Д.* и др. Энергетика. Киев: «Віща школа», 1971.
4. *Гольдштейн Л.Я., Штейерт Н.П.* Использование топливных зол и шлаков при производстве цемента. Л.: Стройиздат. 1977.
5. *Гольдштейн Л.Я.* Комплексные способы производства цемента. Л.: Стройиздат, 1985.
6. *Михайлов Н.М., Шарков А.Т.* Физические свойства топлива и борьба с затруднениями на топливоподаче электростанций. М.: Энергия, 1972.
7. *Макеев Ю.А., Макарова Н.А., Гольдштейн Л.Я.* Некоторые особенности технологической схемы производства цемента с использованием топливных гранулированных шлаков // Труды НИИ Цемента. М., 1977. Вып. 42.
8. *Волженский А.В., Гладких К.В., Фрейдин К.Б.* Шлакопортландцементы с топливными гранулированными шлаками // Цемент. 1971. №11. Шлакопортландцементы на топливных шлаках с пониженной экзотермией для гидротехнического строительства. Гидротехническое строительство // Цемент. 1966. №6.

ПОДАЧА МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НАУЧНОЙ ПУБЛИКАЦИИ
SUBMITTING PAPERS FOR SCIENTIFIC PUBLICATION

Редакция журнала публикует материалы по профильным темам отечественных и зарубежных авторов, нигде ранее не опубликованные и не предназначенные для передачи в другие издания.

Передаваемый в редакцию материал должен сопровождаться:

- Рекомендательным письмом руководителя предприятия (института, отдела, кафедры);
- Подтверждением, что статья предназначена для публикации в журнале Международное аналитическое обозрение «ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси», что она ранее нигде не публиковалась и в настоящее время не передана в другие издания;
- Сопроводительным письмом, в котором указаны фамилия, имя и отчество автора(ов) полностью; сведения об авторе(ах) — ученое звание, ученая степень, место работы/учебы, контактная информация каждого автора — почтовый адрес и адрес электронной почты, номер телефона;
- Распечаткой статьи, обязательно подписанной всеми авторами.

Текст статьи должен включать:

- Название на русском и английском языках;
- Имена и фамилии авторов на русском и английском языках;
- Сведения об авторах на русском и английском языках — ученое звание, ученая степень, место работы/учебы;
- Реферат (500 знаков) — на русском и английском языках;
- Ключевые слова (3–5 слов) на русском и английском языках;
- Коды УДК;
- Список литературы.

Текстовые материалы принимаются в форматах (.doc) или (.rtf).

Иллюстративные материалы, схемы, диаграммы принимаются в форматах (.tif), (.jpg), (.eps), (.ai), и (.cdr) (шрифты конвертированы в кривые).

Editorial Board publishes papers by local and foreign authors on profile themes if they were not published before and are not under consideration for publication elsewhere.

The submitted material must be accompanied by:

- Recommendation Letter from the head of the company (department, faculty, chair);
- Confirmation Letter which declares that the submitted paper is intended solely for publication in International Analytic Review "ALITinform: Cement. Concrete. Dry Mixtures", it reports unpublished work and is not under consideration for publication elsewhere;
- Cover Letter containing author(s)' full name(s); information about each author: academic degree; place of work/study; contact information — postal address and e-mail, telephone numbers;
- Printed version signed by all authors.

Articles should include:

- Title;
- The full name of each author;
- Information about each author — academic degree, place of work/study;
- Abstract — 500 characters;
- Key words, which may or may not appear in the title
- References.

Text material is accepted in (.doc) or (.rtf) file formats.

Illustrative material is accepted in (.tif), (.jpg), (.eps), (.ai), or (.cdr) file formats (characters converted to curves).

[1]**Yu Q.J.**, Professor; **Zhang T.S.**, Associate Professor; **Ouyang P.**, Postgraduate; **Wei J.X.**, Professor; School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, People's Republic of China

OVERVIEW ON OPTIMIZED MATCHING OF CEMENT CLINKER AND SUPPLEMENTARY CEMENTITIOUS MATERIALS TO PREPARE SUSTAINABLE BLENDED CEMENT (Part II)

[1]**Ю Ц.Цз.,** профессор**; Чжан Т.С.,** доцент; **Оуян П.,** аспирант; **Вэй Ц.С.**, профессор; Школа материаловедения и техники, Южно-Китайский технологический университет, Гуаньчжоу, Китайская Народная Республика

ОПТИМАЛЬНОЕ СООТНОШЕНИЕ КЛИНКЕРА И АКТИВНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕГО СМЕШАННОГО ЦЕМЕНТА. КРАТКИЙ ОБЗОР ПРОБЛЕМЫ (Часть II)

4 Preparation of sustainable blended cement

Based on the gap-graded PSD and the optimized matching principal, gap-graded blended cements were prepared by mixing cement clinker and SCMs fractions homogenously. In addition, Portland cement and an inter-ground blended cement were also prepared as references.

4.1 Gap-graded blended cements with five-fractions

According to gap-graded PSD model (**Table 2**), gap-graded blended cements with five fractions were prepared by mixing cement clinker and SCMs fractions as listed in **Table 4. Table 5** shows that gap-graded blended cements had much higher early and late compressive strengths than reference blended cement. Although the content of cement clinker was as low as 25% in the gap-graded blended cements, the 3 days and 28 days strengths were close to or even higher than those of Portland cement. For example, the 3 days and 28 days compressive strengths of BBCFF cement increased by 113% and 48%, respectively, compared with those of the reference cement.

4.2 Gap-graded blended cements with three-fractions

Considering traditional practices, five fractions of gap-graded PSD were simplified into three fractions [15]. Diameters of three filling grades were designed as 45 μm, 16 μm, and 6 μm, then cement particles were divided into three fractions as <8 μm, 8–32 μm and >32 μm

4 Получение ресурсосберегающего цемента с добавками

На основе прерывистого ГМС и оптимизированного основного принципа совместного использования компонентов цемента были получены и исследованы смешанные цементы прерывистого ГМС, полученные путем гомогенного перемешивания фракций цементного клинкера и АМД. Кроме того, для сравнения были исследованы бездобавочный портландцемент и цемент с добавками, введенными при помоле.

4.1 Цементы прерывистого гранулометрического состава с добавками пяти фракций

В соответствии с моделью прерывистого ГМС (**табл. 2**) были получены цементы прерывистого ГМС путем смешивания цементного клинкера и пяти фракций АМД, составы которых представлены в **табл. 4**. Данные **табл. 5** свидетельствуют о том, что составы на основе смешанных цементов прерывистого ГМС имеют более высокую прочность на ранней и поздней стадиях твердения, чем контрольный цемент с добавками. Хотя содержание цементного клинкера в цементах с добавками прерывистого ГМС было на уровне 25%, значения прочности в возрасте 3-х и 28 суток были такими же, как у состава на основе портландцемента, или даже превосходили их. Например, прочность в возрасте 3-х и 28 суток при сжатии на основе BBCFF-цемента (см. **табл. 5.** — *Примеч. ред.*) была выше соответствующих значений контрольного цемента на 113% и 48%.

Table 4. Mix proportions of gap-graded blended cements with five-fractions
Таблица 4. Состав цементов с АМД пяти фракций прерывистого ГМС

Fraction, μm // Фракция, мкм	<4	4–8	8–24	24–45	45–80
Content, % // Содержание, %	25	11	25	19	20
BBCFF	GBFS // ГДШ	GBFS // ГДШ	Cement clinker // Цементный клинкер	Fly ash // Зола-унос	Fly ash // Зола-унос
BBCSS	GBFS // ГДШ	GBFS // ГДШ		Steel slag // Металлургический шлак	Steel slag // Металлургический шлак
BBCBB	GBFS // ГДШ	GBFS // ГДШ		GBFS // ГДШ	GBFS // ГДШ
SBCFF	Steel slag // Металлургический шлак	GBFS // ГДШ		Fly ash // Зола-унос	Fly ash // Зола-унос
BFCFF	GBFS // ГДШ	Fly ash // Зола-унос		Fly ash // Зола-унос	Fly ash // Зола-унос
BSCFF	GBFS // ГДШ	Steel slag // Металлургический шлак		Fly ash // Зола-унос	Fly ash // Зола-унос
Portland cement // Портландцемент	100% Cement clinker // 100% цементный клинкер				
Reference cement // Контрольный цемент	36% GBFS + 25% Cement clinker + 39% Fly ash // 36% ГДШ + 25% цементный клинкер + 39% зола-унос				

accordingly. Based on the modified Fuller distribution curve (**Fig. 1**), the volume percentage of particles in each fraction was calculated and listed in **Table 6**.

Fig. 4a indicates that both 3 days and 28 days compressive strengths of gap-graded blended cements with three fractions were also close to those of Portland cement. Although BCF cement had the same mixture proportions with reference cement, the 3 days and 28 days compressive strengths of BCF cement increased by 70.8% and 41.2%, respecitively. Futhermore, **Fig. 4b** demonstrates that there was no obvious difference in flexural strength between gap-graded blended cements and Portland cement.

4.3 Simplified preparation of gap-graded blended cement

Since commercial Portland cements usually present a relatively narrow PSD as shown in **Fig. 5**, especially for those manufactured by a vertical mill [44], gap-graded blended cements can be prepared by adding fine and coarse SCMs fractions directly as listed in **Table 7** [9].

4.2 Цементы с добавками трех фракций прерывистого гранулометрического состава

Согласно устоявшейся практике, пять фракций с прерывистым ГМС были заменены на три [15]. Средние диаметры групп добавок были установлены равными 45 мкм, 16 мкм и 6 мкм, а частицы цемента были разделены на три фракции <8 мкм, 8–32 мкм и >32 мкм. На основании модифицированной кривой распределения Фуллера (**рис. 1**) было рассчитано процентное содержание частиц каждой фракции, приведенное в **табл. 6**.

На **рис. 4а** показано, что в возрасте 3-х и 28-и суток прочность состава при сжатии на основе цементов с добавками прерывистого ГМС с тремя фракциями близка к прочности состава на основе портландцемента. Хотя контрольный цемент имеет такой же состав, как и BCF-цемент, в возрасте 3-х и 28-и суток прочность состава на основе BCF-цемента при сжатии была выше на 70,8% и 41,2% соответственно. Кроме того, согласно данным, представленным на **рис. 4b,** показатели прочности при изгибе образцов на основе цемента с добавками

Table 5. Compressive and flexural strengths of gap-graded blended cements with five-fractions
Таблица 5. Прочность при сжатии и изгибе составов на основе цементов с добавками пяти фракций прерывистого ГМС

Cement // Цемент	Compressive strength, MPa // Предел прочности при сжатии, МПа		Flexural strength, MPa // Предел прочности при изгибе, МПа	
	3 days // 3 суток	28 days // 28 суток	3 days // 3 суток	28 days // 28 суток
BBCFF	24,1 ±0,4	43,8 ±0,6	6,2 ±0,2	10,0 ±0,4
BBCSS	25,0 ±0,3	47,1 ±0,6	5,9 ±0,2	10,8 ±0,4
BBCBB	24,4 ±0,3	49,2 ±0,4	6,8 ±0,2	12,2 ±0,4
SBCFF	23,8 ±0,4	39,3 ±0,5	5,3 ±0,3	8,6 ±0,4
BFCFF	20,2 ±0,5	35,5 ±0,7	5,6 ±0,4	8,5 ±0,5
BSCFF	21,3 ±0,4	38,1 ±0,6	5,9 ±0,2	8,6 ±0,5
Portland cement // Портландцемент	23,5 ±0,5	45,0 ±0,6	7,7 ±0,4	9,2 ±0,5
Reference cement // Контрольный цемент	11,32 ±0,4	29,6 ±0,6	3,3 ±0,2	7,1 ±0,4

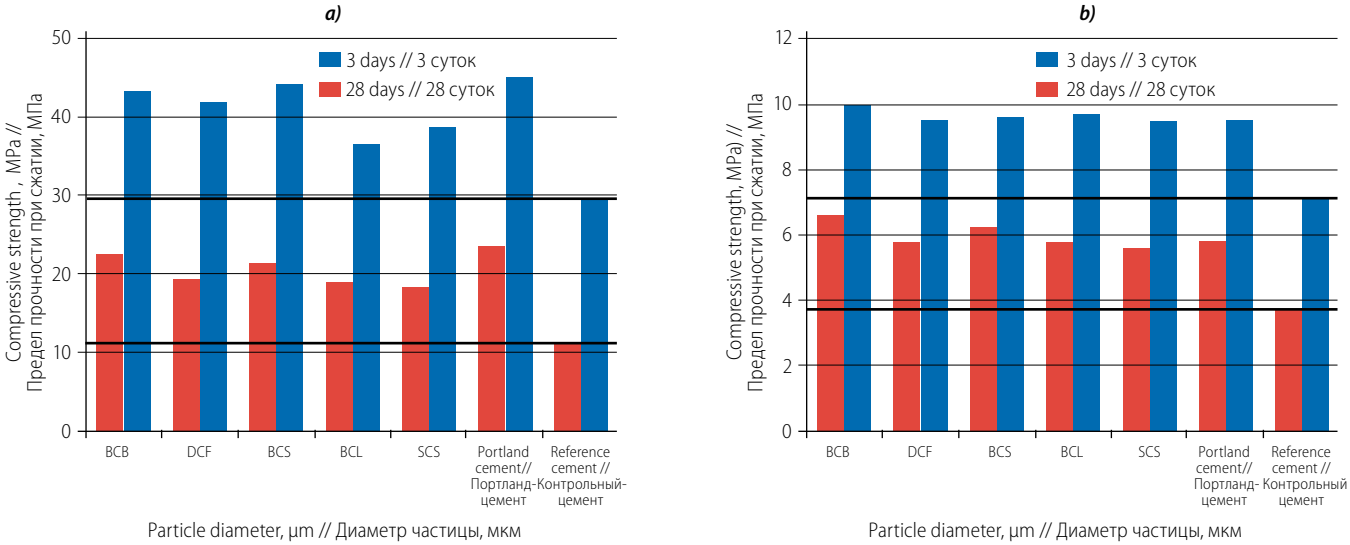


Fig. 4. Mortar strengths of gap-graded blended cements with three-fractions: *a* — compressive strength; *b* — flexure strength
Рис. 4. Прочность состава на основе цемента с добавками трех фракций прерывистого гранулометрического состава *a* — прочность при сжатии; *b* — прочность при изгибе

The mortar strengths of gap-graded blended cements varied slightly and seemed independent of the type of SCM used in coarse fraction, indicating that coarse particles hydrated slightly and had only a minor contribution to the strengths of blended cements. **Table 8** shows that all gap-graded blended cements met the requirements of 42.5 grade blended cement, although as many as 55% SCMs (25% GBFS and 30% other SCMs (or inert filler)) by mass were added.

5 Micro-structural development and volumetric deformation of gap-graded blended cement paste

5.1 Micro-structural development of gap-graded blended cement paste

The micro-structural development of gap-graded blended cement, reference cement (interground blended

прерывистого ГМС и портландцемента отличаются незначительно.

4.3 Способ упростить технологию изготовления цемента с добавками прерывистого гранулометрического состава

Поскольку обычный, поставляемый потребителям (промышленный) портландцемент характеризуется относительно узким ГМС, как показано на **рис. 5**, особенно при помоле на вертикальной роликовой мельнице [44], цементы с добавками прерывистого ГМС могут быть получены непосредственно путем увеличения доли тонкодисперсных и крупных фракций АМД, как показано в **табл. 7** [9].

Прочность состава на основе цемента с добавками прерывистого ГМС изменяется незначительно

Table 6. Mixture proportions of gap-graded blended cements with three-fractions
Таблица 6. Состав цементов с добавками трех фракций прерывистого гранулометрического состава

Fraction, μm // Фракция, мкм		<8	8–32	>32
Content, % // Содержание, %		36	25	39
Cement ID // Обозначение цемента	BCB	GBFS // ГДШ	Cement clinker // Цементный клинкер	GBFS // Гранулированный доменный шлак
	BCF	GBFS // ГДШ		Fly ash // Зола-унос
	BCS	GBFS // ГДШ		Steel slag // Металлургический шлак
	BCL	GBFS // ГДШ		Limestone // Известняк
	SCS	Steel slag // Металлургический шлак		Steel slag // Металлургический шлак
	Portland cement // Портландцемент	100% Cement clinker // 100% Цементный клинкер		
	Reference cement // Контрольный цемент	36% GBFS + 25% Cement clinker + 39% Fly ash // 36% ГДШ + 25% цементный клинкер + 39% зола-унос		

Note: 5% of gypsum dihydrate by mass of cementitious material was added for all cements in Table 6.
Примечание: Во все цементы, указанные в табл. 6, добавлен дигидрат гипса в количестве 5% масс. от содержания вяжущего материала

The meeting you should not miss!
Встреча, которую нельзя пропустить!

white-nights.info

2017
May / Май

Central United Europe, Saint Petersburg, Russia
Центр Объединенной Европы, Санкт-Петербург

IV INTERNATIONAL BUSINESS MEETING
IV МЕЖДУНАРОДНАЯ БИЗНЕС-ВСТРЕЧА

WHITE NIGHTS / БЕЛЫЕ НОЧИ

CEMENT. CONCRETE. DRY MIXTURES
ЦЕМЕНТ. БЕТОН. СУХИЕ СМЕСИ

Table 7. Mixture proportions of gap-graded blended cements
Таблица 7. Состав цементов с добавками прерывистого гранулометрического состава

Cementitious material // Вяжущий материал	Fine fraction (<8 μm) // Тонкодисперсная фракция (<8 мкм)		Coarse fraction (>32 μm) // Грубая фракция (>32 мкм)
Content // Содержание	25 %	45 %	30 %
GBCB	GBFS // ГДШ	Portland cement // Портландцемент	GBFS // ГДШ
GBCF	GBFS // ГДШ		Fly ash // Зола-унос
GBCS	GBFS // ГДШ		Basic Oxygen Furnace slag// Конвертерные шлаки
GBCL	GBFS // ГДШ		Limestone // Известняк
G(B+F)CF	20% GBFS+5% Fly ash //20% ГДШ + 5% зола-унос		Fly ash // Зола-унос

Table 8. Compressive and flexural strengths of gap-graded blended cements
Таблица 8. Прочность при сжатии и изгибе составов на основе цементов с добавками прерывистого гранулометрического состава

Cement ID // Обозначение цемента	Flexural strength, MPa // Предел прочности при изгибе, МПа		Compressive strength, MPa // Предел прочности при сжатии, МПа	
	3 days // 3 суток	28 days // 28 суток	3 days // 3 суток	28 days // 28 суток
GBCB	6,8 ±0,2	9,8 ±0,3	26,5 ± 0,4	49,2 ±0,5
GBCF	6,5 ±0,2	9,7 ±0,3	25,6 ± 0,5	47,3 ±0,5
GBCS	6,8 ±0,3	9,3 ±0,3	26,6 ± 0,5	48,2 ±0,6
GBCL	5,1 ±0,2	9,1 ±0,4	22,7 ± 0,5	44,8 ±0,5
G(B+F)CF	6,4 ±0,3	9,4 ±0,3	24,9 ± 0,4	45,5 ±0,4

cement) and Portland cement pastes were compared [10]. **Fig. 6** shows that max solid volume concentrations of reference cement paste and Portland cement paste were 45% and 49%, respectively, while that of gap-graded blended cement paste was as high as 56%, indicating smaller amount of hydration products is needed to densify the microstructure of hardened paste. Portland cement paste had the highest amount of gel products, while reference cement paste presented the lowest amount of gel products at all tested ages. In contrast, gap-graded blended cement

и не зависит от вида АМД, используемого в крупной фракции, указывая на то, что крупные частицы имели низкую степень гидратации и вносят незначительный вклад в прочность составов на основе цементов с добавками. В **табл. 8** показано, что все цементы с добавками прерывистого ГМС соответствуют требованиям цемента с добавками класса 42,5, хотя в цемент вводилось 55% АМД по массе (25% ГДШ и 30% других АМД (или инертных наполнителей)).

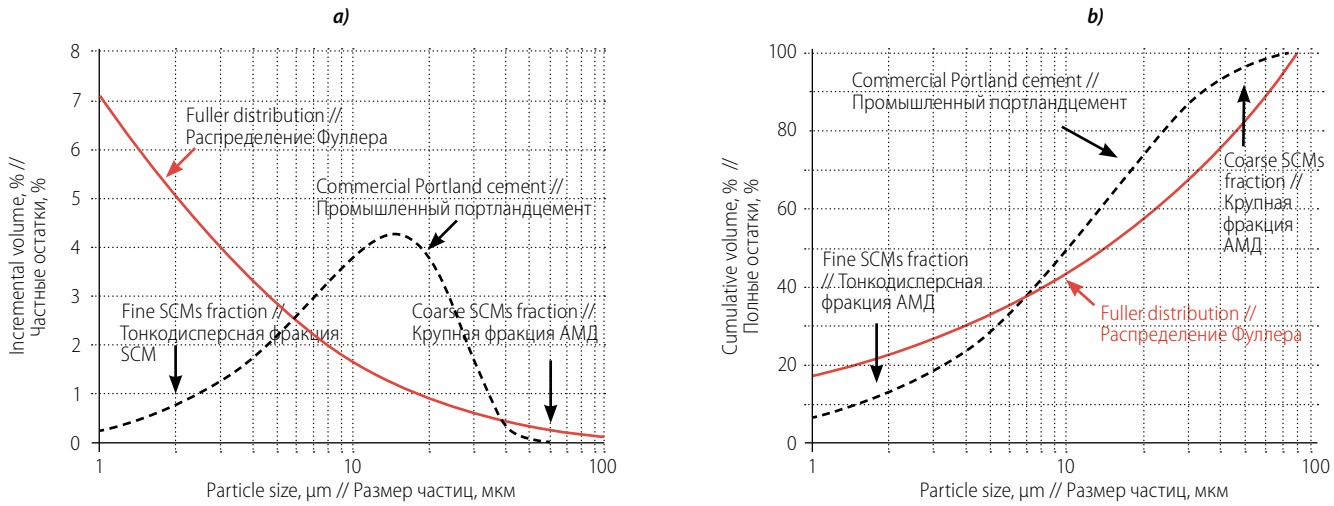


Fig. 5. Comparison of Fuller distribution and particle size distribution of commercial Portland cement:
a — Incremental volume of commercial cement as a function of particle size; *b* — Cumulative volume versus particle size
Рис. 5. Сравнение распределения по Фуллеру и гранулометрического состава промышленного цемента:
a — Частные остатки промышленного цемента по размеру частиц;
b — Полные остатки заводского цемента по размеру частиц

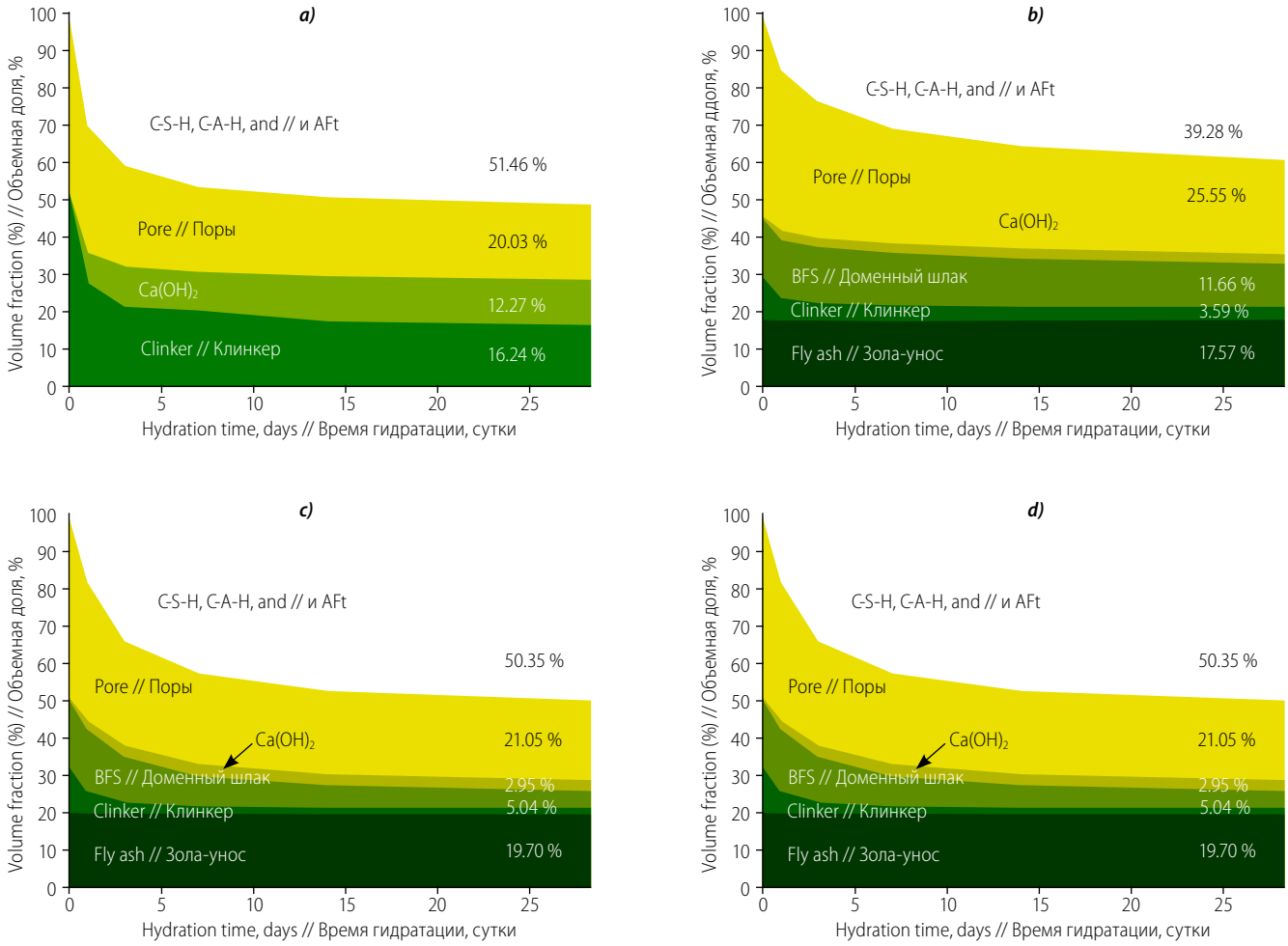


Fig. 6. Phase composition of hardened Portland cement, reference cement, BBCFF and BCF cement pastes: *a* — Portland cement paste; *b* — Reference cement paste; *c* — BCF cement paste; *d* — BBCFF cement paste

Рис. 6. Фазовый состав цементного камня на основе: *a* — портландцемента; *b* — контрольного цемента; *c* — BCF-цемента; *d* — BBCFF-цемента

pastes had much higher amount of gel products than the reference cement paste. For instance, the amount of gel products in BBCFF cement paste was comparable with that of Portland cement paste.

Fig. 7 shows that a large proportion of pores in the reference cement paste existed in the form of large-size pores (>100 nm) due to small amount of hydration products, which is harmful to the mechanical properties of hardened paste. In comparison with the reference cement paste, the amount of large-size pores in gap-graded blended cement pastes reduced significantly, and the proportion of fine pores (<50 nm) in gap-graded blended cement pastes was even larger than that of Portland cement paste, especially for BBCFF cement paste. The refinement of pores in gap-graded blended cement pastes can be attributed to high initial packing density of cement paste (grain size refinement) and significant hydration of BFS.

Phases in hardened cement paste can be classified into three categories as gel products, pore, and "micro-aggregates" ($Ca(OH)_2$ and un-hydrated components).

5 Формирование микроструктуры и объемные деформации цементного камня с добавками прерывистого гранулометрического состава

5.1 Формирование микроструктуры цементного камня с добавками прерывистого гранулометрического состава

В ходе исследования было проведено сравнение процесса формирования микроструктуры цементного камня с добавками прерывистого ГМС, контрольного цемента (цемента с добавками, введенными при измельчении) и портландцемента [10]. Из **рис. 6** видно, что максимальная объемная концентрация твердой фазы в контрольном цементном составе и составе на основе портландцемента равна 45% и 49% соответственно, в то время как эта величина у цементного камня с добавками прерывистого ГМС может доходить до 56%, что указывает на меньшее количество продуктов гидратации, необходимых для уплотнения микроструктуры твердеющего теста. Состав на основе портландцемента содержит максимальное

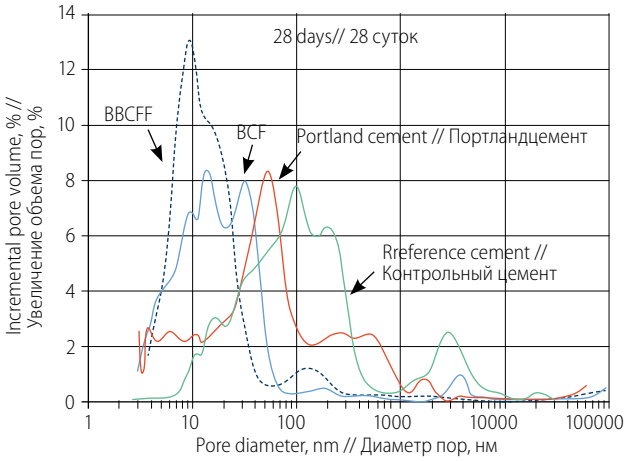


Fig. 7. Pore size distributions of Portland cement, reference cement, BBCFF and BCF cement pastes cured for 28 days

Рис. 7. Распределение пор по размеру в образцах из портландцемента, контрольного цемента, BBCFF- и BCF-цемента в возрасте 28 суток

Compared with Portland cement paste, referent cement paste had smaller amount of gel products, higher porosity and larger amount of "micro-aggregates" (**Table 9**), while the amounts of hydration products and "micro-aggregates"and porosity of gap-graded blended cement paste were nearly equal to those of Portland cement. "Micro-aggregates"in gap-graded blended cement paste were mainly un-hydrated SCMs (such as fly ash), while those in Portland cement paste were un-hydrated cement clinker and $Ca(OH)_2$.

Since both cement clinker and SCMs with high activity (such as GBFS) in gap-graded blended cement paste had higher hydration degree (GBFS contributes about 43% of total hydration products), the microstructure of gap-graded blended cement pastes appeared even denser than that of Portland cement paste, especially for BBCFF cement paste. Therefore, gap-graded blended cements presented comparable or even higher mechanical properties compared with Portland cement.

количество гелеобразных продуктов, тогда как контрольное — наименьшее (на всех исследованных стадиях твердения). В противоположность этому, в цементном камне с добавками прерывистого ГМС гелеобразных продуктов гораздо больше, чем в контрольном цементном камне. Таким образом, количество гелеобразных продуктов в составе на основе BBCFF-цемента и в составе на основе портландцемента может быть сопоставимо.

На **рис. 7** показано, что вследствие малого количества продуктов гидратации большая доля пор в образцах из контрольного цемента приходится на крупные поры (>100 нм), что отрицательно сказывается на механических показателях цементного камня. По сравнению с образцом из контрольного цемента количество крупных пор в образцах из цемента с добавками прерывистого ГМС существенно меньше, а доля мелких пор (<50 нм) в нем даже больше, чем в образцах из портландцемента, особенно в случае BBCFF-цемента. Уменьшение размеров пор в образцах из цемента с добавками прерывистого ГМС может быть объяснено высокой начальной плотностью упаковки цементного теста (уменьшение размера зерен) и высокой степенью гидратации BFS.

Фазы в цементном камне можно разделить на три вида: гелеобразные продукты, поры и «микроагрегаты» [$Ca(OH)_2$ и негидратированные зерна]. По сравнению с составом на основе портландцемента, цементный камень на основе контрольного цемента содержит меньшее количество гелеобразных продуктов и большее количество «микроагрегатов», а также имеет более высокую пористость (**табл. 9**), тогда как в составах на основе цемента с добавками прерывистого ГМС и обычного портландцемента пористость и количество гидратированных продуктов и «микроагрегатов» примерно одинаковы. В составах на основе цемента с добавками прерывистого ГМС «микроагрегаты» представляют собой преимущественно негидратированные АМД (такие как зола-унос), тогда как в составе на основе портландцемента это негидратированные зерна цементного клинкера и $Ca(OH)_2$.

Так как и цементный клинкер, и высокоактивные АМД (такие, как ГДШ) в составах на

Table 9. Phase composition of hardened Portland cement, reference cement, BBCFF and BCF cement pastes cured for 28 days, volume percentage

Таблица 9. Фазовый состав цементного камня на основе портландцемента, контрольного цемента, BBCFF- и BCF-цемента в возрасте 28 суток, % об.

Category // Категория	Gel products // Гелеобразные продукты	Pore // Поры	«Micro-aggregates» // «Микроагрегаты»				
Phase // Фаза	C-S-H, C-A-H гель и AFt	Porosity // Пористость	Cement clinker // Цементный клинкер	$Ca(OH)_2$	BFS	Fly ash // Зола-унос	Sum. // Сумма
Portland cement // Портландцемент	51,46	20,03	16,24	12,27	0	0	28,51
Reference cement // Контрольный цемент	39,28	25,55	3,59	2,35	11,66	17,57	35,17
BCF	50,35	21,05	0,92	2,94	5,04	19,70	28,60
BBCFF	53,98	18,95	0,60	3,04	1,58	21,84	27,06

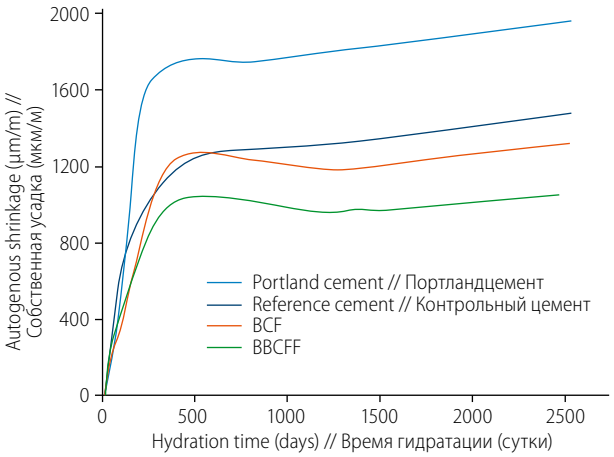


Fig. 8. Autogenous shrinkage of Portland cement, reference cement, BCF and BBCFF cement pastes

Рис. 8. Собственная усадка составов на основе портландцемента, контрольного цемента, BCF- и BBCFF-цемента

5.2 Volumetric deformation of gap-graded blended cement paste

Compared with Portland cement paste, gap-graded blended cement pastes presented a larger decrease in autogenous shrinkage during 500–1250 min (**Fig. 8**) due to the generation of larger amount of aluminum-incorporated hydration products (significant hydration of GBFS). Although with the same mix proportion, gap-graded blended cement pastes performed a smaller autogenous shrinkage than reference cement paste, especially for BBCFF cement paste. The reason can be attributed to that gap-graded blended cement pastes have much higher mechanical properties than reference cement paste especially at early ages, leading to a higher resistance to volumetric deformation [8].

Gap-graded blended cement pastes presented longer initial cracking time compared with Portland cement paste. Notably, the width of initial cracks of cement pastes showed significant difference as shown in **Fig. 9**. Portland cement and reference cement pastes had only one wide

основе цемента с добавками прерывистого ГМС характеризуются высокой степенью гидратации (ГДШ дает около 43% от общего количества продуктов гидратации), микроструктура такого состава имеет более плотную структуру, чем микроструктура состава на основе портландцемента, особенно в случае BBCFF-цементного состава. Поэтому составы на основе цемента с добавками прерывистого ГМС обладают одинаковыми или даже более высокими механическими свойствами по сравнению с портландцементом.

5.2 Объемная деформация составов на основе цемента с добавками прерывистого гранулометрического состава

По сравнению с составом на основе портландцемента, состав на основе цемента с добавками прерывистого ГМС имеет более низкие значения усадочных деформаций в период 500–1250 мин (**рис. 8**) из-за образования большого количества продуктов гидратации с включениями алюминия (значительной гидратации ГДШ). Несмотря на одинаковое соотношение компонентов смеси, собственная усадка составов на основе цемента с добавками прерывистого гранулометрического состава меньше, чем у контрольного цементного состава, особенно составов на основе BBCFF-цемента. Причина заключается в том, что состав на основе цемента с добавками прерывистого ГМС имеет более высокие механические показатели, чем состав на основе контрольного цемента, особенно на ранней стадии твердения, что ведет к более высокой усадочной трещиностойкости [8].

Состав на основе цемента с добавками прерывистого ГМС характеризуется бóльшим временем до начала появления трещин по сравнению с составом на основе портландцемента. Причем ширина раскрытия трещин в цементных составах значительно отличается, **рис. 9**. Составы на основе портландцемента и контрольного цемента имели только одну трещину с большим раскрытием, тогда как в составах на основе BCF- и BBCFF-цементов зафиксированы четыре

Fig. 9. Restrained cracking images of Portland cement, reference cement and BBCFF cement pastes

Рис. 9. Образование трещин в образцах на основе портландцемента, контрольного цемента, и BBCFF-цемента, закрепленных в специальной форме

Table 10. Fracture energy of Portland cement, reference cement, BBCFF and BCF cement mortars
Таблица 10. Энергия разрушения строительных составов на основе портландцемента, контрольного цемента, BBCFF- и BCF-цемента

Cement Id. // Обозначение цемента	Reference cement // Контрольный цемент	Portland cement // Портландцемент	BCF	BBCFF
Fracture energy (N/m) // Работа разрушения (Н/м)	46,4 ±5,8	53,9 ±3,7	72,3 ±4,6	80,7 ±4,1

crack, while BCF and BBCFF cement pastes presented four fine cracks, indicating that shrinkage stress in gap-graded blended cement pastes is much smaller and uniformly distributed than those in Portland cement and reference cement pastes.

Compared with Portland cement mortar, gap-graded blended cement mortars had nearly equal anti-load ability and slightly larger extensibility (or toughness) as shown in **Fig. 10**. **Table 10** shows that the fracture energy of reference cement and Portland cement mortars were 46.4 N/m and 53.9 N/m, respectively. In contrast, the fracture energy of BCF and BBCFF cement mortars were as high as 72.3 N/m and 80.7 N/m, respectively. In summary, gap-graded blended cement pastes presented smaller volumetric deformation and superior resistance to cracking than Portland cement and reference cement pastes.

6 Conclusions

The main conclusions that can be drawn from the present review are summarized as follows:

(1) A gap-graded blended PSD was proposed for blended cement to achieve high initial packing density.

(2) To utilize cement clinker and SCMs more efficiently, SCMs with high activity, cement clinker, and SCMs with low activity or inert fillers should be arranged in the fine, intermediate and coarse fractions, respectively.

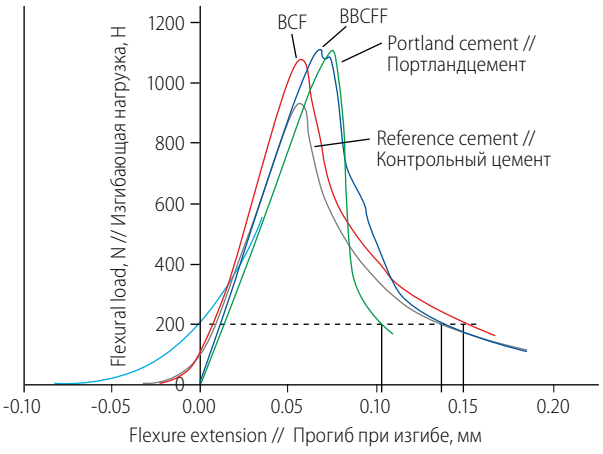


Fig. 10. Flexural load — flexure extension curves of mortar specimens of Portland cement, reference cement, BCF and BBCFF cement mortars
Рис. 10. График зависимости прогиба от згибающей нагрузки образцов раствора на основе различных видов цементов

мелкие трещины, указывая на то, что усадочные напряжения в составе из цемента с добавками прерывистого ГМС намного меньше и распределены более равномерно, чем в составах на основе портландцемента или контрольного цемента.

По сравнению с раствором на основе портландцемента растворы из цемента с добавками прерывистого ГМС обладают примерно одинаковой способностью сопротивляться нагрузке и более высокой растяжимостью (или вязкостью разрушения), как показано на **рис. 10**. Приведенные в **табл. 10** данные свидетельствуют о том, что энергия, затрачиваемая на разрушение образца на основе контрольного цемента и портландцемента равна 46,4 и 53,9 Н/м соответственно. В противоположность этому, работа разрушения строительных растворов на основе BCF- и BBCFF-цементов доходит до 72,3 и 80,7 Н/м соответственно. Таким образом, состав на основе цемента с добавками прерывистого ГМС характеризуется меньшими усадочными деформациями и высокой трещиностойкостью по сравнению с составами на основе портландцемента и контрольного цемента.

6 Заключение

Основные выводы, которые можно сделать на основе приведенных в статье данных, заключаются в следующем:

(1) Для обеспечения высокой начальной плотности упаковки предлагается прерывистый, т. е. с пропуском некоторых фракций, гранулометрический состав цемента с добавками.

(2) Высокоактивные АМД, цементный клинкер и АМД с низкой активностью или инертные наполнители для более эффективного использования цементного клинкера и АМД следует подразделять на мелкие, промежуточные и грубые фракции соответственно.

(3) Составы на основе цементов с добавками прерывистого ГМС, содержащих только 25% клинкера, имеют прочность, сопоставимую с прочностью составов на основе портландцемента, а также имеют более низкие значения усадочных деформаций и высокую трещиностойкость.

(4) Как цементный клинкер, так и высокоактивные АМД (такие, как ГДШ) в составах на основе цемента с добавками прерывистого ГМС имеют более высокую степень гидратации,

ufi Approved Event

miningworld RUSSIA

26–28 апреля 2016 | Россия • Москва • Крокус Экспо

20-я Международная выставка технологий и оборудования для добычи и обогащения полезных ископаемых

Всегда в центре событий!

Организаторы:

primexpo ITE

+7 (812) 380 60 16/00
mining@primexpo.ru

Забронируйте стенд
miningworld-russia.ru

(3) Gap-graded blended cements with only 25% clinker content presented comparable strengths and superior volume stability and cracking resistance compared with Portland cement.

(4) Gap-graded blended cement paste had a uniform and dense microstructure due to significant hydration of both cement clinker and GBFS.

(5) Compared with Portland cement and reference cement (interground blended cement), gap-graded blended cements can contribute to significant CO_2 emissions reducing, resources and energy conservation, and will play a very important role in sustainable development of the cement industry.

Acknowledgments

This work was funded by National Natural Science Foundation of China (No. U1134008 and 51302090) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 2015ZJ0005), their financial supports are gratefully acknowledged.

в результате чего формируется более однородная и плотная микроструктура.

(5) По сравнению с портландцементом и цементом с добавками, полученным совместным помолом компонентов, применение цементов с добавками прерывистого ГМС приводит к существенному сокращению выбросов CO_2, а также к экономии природных ресурсов и энергии. Благодаря этому они, по мнению авторов статьи, будут играть важную роль в перспективном развитии цементной промышленности.

Благодарность

Авторы выражают благодарность Национальному фонду естественных наук (National Natural Science Foundation) Китая (№№ U1134008 и 51302090) и Фонду фундаментальных исследований в центральных университетах (No. 2015ZJ0005), благодаря поддержке которых была профинансирована данная работа.

References // Литература

1. *Malhotra V. M.* Global warming, and role of supplementary cementing materials and superplasticizers in reducing greenhouse gas emissions from the manufacturing of Portland cement. Hangzhou: Zhejiang Univ. Press, 2008.

2. *Kumar S., Kumar R., Bandopadhyay A.* Innovative methodologies for the utilisation of wastes from metallurgical and allied industries // Resources Conservation and Recycling. 2006. N 48 (4). P. 301–314.

3. *Naik T. R.* Sustainability of the cement and concrete industries. London: Taylor and Francis Ltd, 2007.

4. *Mehta P.* Greening of the concrete industry for sustainable development. ACI Convention. Dallas: United States, 2001.

5. *Qiao L. S.* Study on characteristics and effects of cement particle size distribution // Cement. 2007. N 9. P. 1–7.

6. *Qiao L. S.* Study on characteristics and effects of cement particle size distribution (continued) // Cement. 2007. N 10. P. 5–9.

7. *Taylor H. F. W.* Cement chemistry. 2nd Ed. London: Thomas-Telford, 1997.

8. *Zhang T. S., Gao P., Luo R. F., et al.* Volumetric deformation of gap-graded blended cement pastes with large amount of supplementary cementitious materials // Construction and Building Materials. 2014. N 54. P. 339–347.

9. *Zhang T. S., Liu X. Y., Wei J. X., et al.* Influence of preparation method on the performance of ternary blended cements // Cement and Concrete Composites. 2014. N 52. P. 18–26.

10. *Zhang T. S., Yu Q. J., Wei J. X., et al.* Micro-structural development of gap-graded blended cement pastes containing a high amount of supplementary cementitious materials // Cement and Concrete Composites. 2012. N 34 (9). P. 1024–1032.

11. *Zhang T. S., Yu Q. J., Wei J. X., et al.* Study on optimization of hydration process of blended cement. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2012. N 107 (2). P. 489–498.

12. *Zhang T. S., Yu Q. J., Wei J. X., et al.* Investigation on mechanical properties, durability and micro-structural development of steel slag blended cements // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2012. N 110 (2). P. 633–639.

13. *Zhang T. S., Yu Q. J., Wei J. X., et al.* Preparation of high performance blended cements and reclamation of iron concentrate from basic oxygen furnace steel slag // Resources Conservation and Recycling. 2011. N 56 (1). P. 48–55.

14. *Zhang T. S., Yu Q. J., Wei J. X. et al.* Effects of size fraction on composition and fundamental properties of Portland cement// Construction and Building Materials. 2011. N 25 (7). P. 3038–3043.

15. *Zhang T. S., Yu Q. J., Wei J. X., et al.* A new gap-graded particle size distribution and resulting consequences on properties of blended cement // Cement and Concrete Composites, 2011. N 33 (5). P. 543–550.

16. *Zhang T. S., Yu Q. J., Wei J. X., et al.* Efficient utilization of cementitious materials to produce sustainable blended cement // Cement and Concrete Composites. 2012. N 34 (5). P. 692–699.

17. *Zhang T. S., Yu Q. J., Wei J. X., et al.* A gap-graded particle size distribution for blended cements: Analytical approach and experimental validation // Powder Technology. 2011. N 214 (2) P. 259–268.

18. *Zhang T. S., Yu Q. J., Wei J. X., et al.* Improvement of surface cementitious properties of coarse fly ash by dehydration and rehydration processes // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2012. N 109 (1). P. 265–271.

19. *Roy D. M., Goudu G. R., Bobrowsky A.* Very high strength cement pastes prepared by hot pressing and other high pressure techniques // Cement and Concrete Research. 1972. N 2. P. 349–353.

20. *Mojumdar S. C., Mazanec K., Drabik M.* Macro-defect-free (MDF) cements-synthesis, thermal, chemical, SEM and magnetometric study and moisture resistance // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2006. N 83. P. 135–139.

21. *Roy D. M.* Advanced cement system including CBC, DSP, MDF. 9th International Congress on the Chemistry of Cement. New Delhi, 1992.

22. *Wang A. Q., Zhang C. Z., Zhang N. S.* The theoretic analysis of the influence of the particle size distribution of cement system on the property of cement // Cement and Concrete Research. 1999. N 29. P. 1721–1726.

23. *Fuller W. B., Thompson S. E.* The laws of proportioning concrete // Journal of the Society for Chemical Industry. 1934. N 53. P. 107–115.

24. *Celik I. B.* The effects of particle size distribution and surface area upon cement strength development // Powder Technology. 2009. N 188 (3). P. 272–276.

25. *Škvára F., Kolář K., Novotný J., et al.* The effect of cement particle size distribution upon properties of pastes and mortars with low water-to-cement ratio // Cement and Concrete Research. 1981. N 11 (2). P. 247–255.

26. *Wang A., Zhang C., Zhang N.* Study of the influence of the particle size distribution on the properties of cement // Cement and Concrete Research. 1997. N 27 (5). P. 685–695.

27. *Stovall T., de Larrard F., Buil M.* Linear packing density model of grain mixtures // Powder Technology. 1986. N 48 (1). P. 1–12.

28. *Tsivilis S., Tsinmas S., Benetatou A.* Study on the contribution of the fineness on cement strength // ZKG, 1990. N 1. P. 26–29.

29. *Olorunsogo F. T.* Particle size distribution of GGBS and bleeding characteristics of slag cement mortars // Cement and Concrete Research. 1998. N 28 (6). P. 907–919.

30. *Horsfield H. T.* The strength of asphalt mixtures // Journal of the Society for Chemical Industry. 1934. N 53. P. 107–115.

31. *Kuhlmann K., Ellerbrock H. G., Sprung S.* Particle size distribution and properties of cement. Part I: Strength of Portland cement // ZKG. 1985. N 6. P. 136–144.

32. *Ye G., Xin H., Bao-lin Z., et al.* Method for calculating packing density of powder particles in paste with continuous particle size distribution // Powder Technology. 2008. Vol. 187. N 1. P. 88–93.

33. *Kwan A. K. H, Fung W. W. S.* Packing density measurement and modelling of fine aggregate and mortar // Cement and Concrete Composites. 2009. N 31 (6). P. 349–357.

34. *Felekoğlu B., Türkel S., Kalyoncu H.* Optimization of fineness to maximize the strength activity of high-calcium ground fly ash-Portland cement composites // Construction and Building Materials. 2009. N 23 (5). P. 2053–2061.

35. *Binici H., Temiz H., Köse M. M.* The effect of fineness on the properties of the blended cements incorporating ground granulated blast furnace slag and ground basaltic pumice // Construction and Building Materials. 2007. N 21 (5). P. 1122–1128.

36. *Ranganath R. V., Bhattacharjee B., Krishnamoorthy S.* Influence of Size Fraction of Ponded Ash on its Pozzolanic Activity // Cement and Concrete Research. 1998. N 28 (5). P. 749–761.

37. *Tan K., Pu X.* Strengthening effects of finely ground fly ash, granulated blast furnace slag, and their combination // Cement and Concrete Research. 1998. N 28 (12). P. 1819–1825.

38. *Fan Y., Yin S., Wen Z., et al.* Activation of fly ash and its effects on cement properties // Cement and Concrete Research. 1999. N 29 (4). P. 467–472.

39. *Bellmann F., Stark J.* Activation of blast furnace slag by a new method // Cement and Concrete Research. 2009. N 39 (8). P. 644–655.

40. *Zhang N., Liu X. M., Sun H. H., et al.* Pozzolanic behaviour of compound-activated red mud-coal gangue mixture // Cement and Concrete Research. 2011. N 41 (3). P. 270–278.

41. *Li J. X., Yu Q. J., Wei J. X., et al.* Structural characteristics and hydration kinetics of modified steel slag // Cement and Concrete Research. 2011. N 41 (3). P. 324–329.

42. *Lee T. C., Wang W. J., Shih P. Y., et al.* Enhancement in early strengths of slag-cement mortars by adjusting basicity of the slag prepared from fly-ash of MSWI // Cement and Concrete Research. 2009. Vol. 39. N 8. P. 651–658.

43. *Tsivilis S., Tsinmas S. Benetatou A.* Study on the contribution of the fineness on cement strength // ZKG. 1990. N 1. P. 26–29.

44. *Qiao L. S.* The optimum particle size distribution of cement and its assessment method // Cement. 2001. N 8 (8). P. 1–5.

Bushikhin V. V., Academic Adviser, **Lomtev A. Y.,** Candidate of Medical Science, Director General,
Kolton G. P., Deputy Director General, Institute of Design, Environment, and Hygiene LLC (IPEiG), St. Petersburg, Russia

CORRECTIONS VALUE IN RUSSIAN FEDERATION FEDERAL LAW «ON PRODUCTION AND CONSUMPTION WASTE» TO INTENSIFY THE USE OF INDUSTRIAL WASTE AND BY-PRODUCTS IN CEMENT PRODUCTION

Бушихин В. В., научный консультант, **Ломтев А. Ю.,** кандидат медицинских наук, генеральный директор,
Колтон Г. П., заместитель генерального директора, ООО «Институт проектирования,
экологии и гигиены», г. Санкт-Петербург, Россия

ЗНАЧЕНИЕ ПОПРАВОК, ВНЕСЕННЫХ В ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЗАКОН РФ «ОБ ОТХОДАХ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ», ДЛЯ АКТИВИЗАЦИИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ И ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ В ЦЕМЕНТНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Abstract

In the modern world, production and consumption waste is regarded as a source of materials and energy. In late 2014, significant amendments were made to the Federal Law On Production and Consumption Waste, the purpose of which is the general transformation of the waste management sector by implementation of economic and administrative steps to stimulate producers' responsibility and return of waste in production as secondary resources.

The cement industry is potentially a major consumer of waste.

The article discusses the prospects that appear as a result of the law amendments for the Russian cement industry as a waste consumer.

Key words: *cement production; alternative fuel; federal law; ash and slag waste; fuel consumption and economy.*

Аннотация

В современном мире отходы производства и потребления рассматриваются как сырьевые и энергетические ресурсы. В конце 2014 г. были внесены существенные изменения в ФЗ «Об отходах производства и потребления», которые имеют целью преобразовать область обращения с отходами за счет внедрения экономических и административных рычагов, стимулирующих ответственность производителя за возврат отходов в производство в качестве вторичных ресурсов.

Цементная промышленность РФ также потенциально является крупнейшим потребителем промышленных отходов и побочных продуктов других отраслей народного хозяйства.

В статье рассматриваются перспективы в цементной промышленности РФ, связанные с изменениями в законодательстве.

Ключевые слова: *производство цемента; альтернативное топливо; федеральный закон; золошлаковые отходы; потребление и экономия топлива.*

1 The situation with the use of waste of various origin in cement production in the Russian Federation

The Russian cement industry makes over 40 cement types that meet the requirements of very diverse sectors of the economy. Portland cement, which is significant

1 Использование отходов при производстве цемента

Отечественная цементная промышленность выпускает несколько десятков видов и марок

for the entire industry, is a basic product in the product range of cement plants.

A broad range of cements is based on Portland cement in view of the features of exploitation of building structures and elements.

In particular, there is high early strength cement, Portland cement with mineral admixtures, Portland cement for asbestos cement products, sulfate-resistant Portland cement, slag Portland cement, self-stressing and road Portland cement, and other types of this binder.

Slag Portland cement was once made in limited amounts at process lines of metallurgic plants. However, the need to increase cement production and development of the technology for using basic and especially acidic blast furnace slag made it possible to increase the amount of cement production. Our country was one of the global leaders in production of this very efficient cement type. Production of the brand 500 of slag Portland cement was mastered. At present, the share of slag Portland cement is close to 3% (data of the Federal State Statistics Service).

Research on the use of active mineral admixtures in cements made it possible to develop a new class of cements, namely, pozzolanic Portland cement. In 1991, its output amounted to 1.5% of the total cement production.

Physically, the amount of ash and slag waste that was used in 1990 amounted to 26–29 mln tons, whereas currently it is 5–6 mln tons per year.

It should be remarked that the current market needs are not reasonable and are due to the general decline of the culture of using cement according to its purpose.

Admixture-free cement is used frequently instead of low-clinker cement. E. g., the cement brand — 500 is used for masonry and plastering mortar and for production of many items where it would be economically and sometimes technically feasible to use low-brand and admixture cement.

That increases the cost of cement production and makes its use in individual types of construction inefficient, which results in higher cement prices and cement costs in construction.

As a result, the self-cost of building materials and primarily cement in Russia is much higher than that of many foreign products.

It should be remembered that, according to calculations that were made at the Cement Research Institute (NIICement) and the Reinforced Concrete Research Institute (NIIZhB), production of one ton of ПЦ-Д0 Portland cement requires one ton of clinker, which results in 2.9 m^3 of M300 concrete, while using cement brand ШПЦ-400 slag Portland cement with finely ground slag results in 4.5 m^3 of the same M300 concrete.

цементов, что позволяет удовлетворять требования самых различных отраслей народного хозяйства. Портландцемент, имеющий общеотраслевое значение, занимает основное место в ассортименте продукции цементных заводов.

На основе портландцемента выпускается широкий спектр цементов с учетом особенностей эксплуатации строительных конструкций и сооружений.

Цементные заводы, работающие на территории РФ, производят быстротвердеющий портландцемент, портландцемент с минеральными добавками, портландцемент для асбестоцементных изделий, сульфатостойкий портландцемент, шлакопортландцемент, напрягающий, дорожный портландцементы и другие виды этого вяжущего.

Шлакопортландцемент ранее выпускался в ограниченных количествах (на технологических линиях при металлургических заводах), однако необходимость увеличения производства цемента, разработка технологии использования основных, и особенно кислых, доменных шлаков позволили расширить объем производства этого вида вяжущего. По уровню эффективности производства этого вида цемента наша страна занимала одно из первых мест в мире. Было освоено производство шлакопортландцемента марки 500. В настоящее время доля шлакопортландцемента составляет около 3% (данные ФСГС).

Проведение научно-исследовательских работ по использованию в составе цементов активных минеральных добавок позволило создать новый класс цементов — пуццолановый портландцемент. В 1991 г. его выпуск составил 1,5% от общего объема производства цемента.

Объем используемых золошлаковых отходов в 1990 г. составлял 26–29 млн т, в настоящее время — около 5–6 млн т в год.

Стоит отметить, что текущие потребности рынка цемента представляются малообоснованными и вызваны общим снижением культуры использования цементов по их назначению.

Нередко вместо малоклинкерных применяются бездобавочные цементы. Так, например, цемент марки 500 используется для производства кладочных и штукатурных растворов, а также при выпуске многих изделий, где экономически, а иногда и технически, целесообразнее применять низкомарочные цементы, содержащие минеральные добавки.

Это ведет к росту себестоимости цемента, его неэффективному использованию в отдельных видах строительных работ и, соответственно, к росту цен на цемент и затратам, связанным с применением цемента в строительстве.

В результате показатель себестоимости цемента и строительных материалов, производимых

The **Table 1** shows the cement output from the amount of binder containing one ton of clinker and various amounts of granulated blast furnace slag admixture.

According to the Ministry of Industry and Science of Russia, the share of waste use as a secondary raw material in cement production does not exceed 7% of the annual output, while in developed countries the share of such use is as high as 70–100%.

According to NIIZhB estimates (2014), half (50%) of the cement that is produced in Russia can and should be made with admixtures of various origin.

PRC, the biggest cement producer worldwide (2.4 billion tons in 2014) is planning to cut clinker production as compared to the current level without cutting cement production, which will be achieved by using waste as cement admixtures.

The potential of use of admixtures from waste of various origin in cement production subject to GOST 31108–2003, 30515, and 10178 standards can be as high as 60 mln tons per year.

2 The basic types of ash and slag waste that are used in cement production

Ferrous metallurgy slag: blast furnace and steel.

Blast furnace slag is produced in the course of cast iron production and cooled in granulating facilities at furnaces with radical water cooling; the product of their grinding has binding properties and is used as active mineral admixtures.

Steel slag in metallurgic production is generated in the process of refining steel from harmful impurities and protects metal from oxidation by the gas environment.

The total amount of blast furnace slag production in Russia in 2007 amounted to approximately 17.3 mln tons, of which granulated slag is 5.8 mln tons and broken slag is 8.1 mln tons. The main consumer of granulated blast furnace slag is cement plants, which consume 4.9 mln tons, or 84% of the total amount of granulated slag.

в России, существенно превышает этот показатель во многих зарубежных странах.

Уместно при этом напомнить, что, согласно расчетам, выполненным в НИИЦемент и НИИЖБ, на производство тонны портландцемента ПЦ-Д0 расходуется тонна клинкера, при этом получается 2,9 м^3 бетона М300, при использовании шлакопортландцемента ШПЦ — 400, содержащего в качестве добавки тонкоизмельченный шлак, получится 4,5 м^3 того же бетона М300.

Показатель выхода бетона из вяжущего, содержащего тонну клинкера и различное количество добавки гранулированного доменного шлака, приведен в **табл. 1**.

По данным Минпромнауки РФ, доля отходов, используемых в качестве вторичного сырья при производстве цемента, не превышает 7% от их годового выхода, в то время как в развитых странах уровень их утилизации достигает 70–100%.

По оценкам НИИЖБ (2014 г.), половину (50%) выпускаемого цемента в РФ можно и нужно производить с использованием различных добавок.

КНР, крупнейший производитель цемента в мире (2,4 млрд т в 2014 г.), планирует снижать производство клинкера в сравнении с существующими показателями (при неизменном уровне производства цемента) за счет использования промышленных отходов в качестве добавок к цементу.

В соответствии с требованиями в ГОСТах 31108–2003, 30515, 10178, количество отходов различной природы, используемых в качестве добавок к цементу, может достичь 60 млн т в год.

2 Основные виды промышленных отходов, используемых при производстве цемента

Шлаки черной металлургии — доменные и сталелитейные.

Доменные шлаки образуются в процессе производства чугуна и охлаждаются в придоменных гранустановках путем резкого водяного охлаждения. Измельченный продукт в виде стекловидных

Table 1. Comparison of cement and concrete yield, using one ton of clinker and slag additives
Таблица 1. Сравнение выхода цемента и бетона с использованием тонны клинкера и добавки шлака

Cement brand // Марка цемента	Composition of cement charge, tons // Состав цементной шихты, тонн			Cement output, tons // Выход цемента, тонн	M300 concrete output, m^3 // Выход бетона М300, м^3
	Clinker // Клинкер	Slag // Шлак	Gypsum // Гипс		
ПЦ 400-Д0	1	0	0,05	1,05	2,9
ПЦ 400-Д20	1	0,18	0,05	1,22	3,4
ШПЦ-400	1	0,40	0,05	1,45	4,1
ШПЦ-400*	1	0,60	0,05	1,65	4,5

** use of finely ground slag up to S=4,000–4,500 cm^2/g*
** использование тонкомолотого шлака до S — 4000–4500 см^2/г*

Nonferrous metallurgy slag: copper, nickel, and aluminum (secondary) slag. Once the slag has been held in water or on open sites for a long time, water-soluble compounds are leached, after which the slag can be used as a raw material for production of sulfoaluminate clinker, expansible admixtures to concrete, etc.

Nonferrous metallurgy slag is so far used in small amounts for cement production and for production of mineral wool and cast products. Their output is 10–25 times greater than the output of nonferrous metals.

Electric thermophosphorus granulated slag is waste of phosphorus production by the method of electric electrothermal distillation. It is produced by swift cooling of silicate melt, which is generated in electric kilns as charge is melted from phosphoric ore, quartz rock, and coke. Output of one ton of phosphorus provides 10–14 tons of molten slag.

CHPP ash and slag is products of burning solid fuel, namely, coal, turf, shale, and other combustible materials at heat power plants.

One should distinguish between the following:

- dry collection **fly ash** in cyclones and filters, which are taken to ash collectors and then to silos and consumers' vehicles;
- **fuel slag**, a material that is accumulated in the bottom part of furnace space of heating units;
- **hydraulic removal ash and slag mix,** which is generated when ash collectors are cleaned with water, after which the ash pulp is mixed with slag. The ash and slag pulp is disposed to ash dumps.

It has long been proven in the Russian and foreign practice that CHPP ash and slag waste is a product for use in production of building materials including cement. Such materials can be used with high efficiency as substitutes of natural raw components for clinker production or as cement or concrete admixtures.

3 Use of alternative fuel for cement production

The practical possibility of using heat from burning heat of various origin for clinker burning and admixture drying in the cement industry is a proven fact.

The process fuel that is used is natural resources including gas, coal, and fuel oil.

Data on distribution of fuel types in cement production in Russia are shown in F**ig. 1**.

Two trends that can be seen clearly are total domination of gas fuel and decrease of the share of coal.

With the cement production increase in the next few years up to 80–90 mln tons per year, the gas need will

доменных шлаков широко используется в качестве активных минеральных добавок.

Сталелитейные шлаки образуются в металлургическом производстве в процессе рафинирования стали присадкой окислителей и восстановителей с целью очистки жидкой стали от вредных и нежелательных примесей; используются после повторной переработки на металлургических заводах, в производстве щебня, для производства удобрений и в производстве шлаковаты.

Общее производство доменных шлаков в России в 2007 г. составило около 17,3 млн т, в том числе гранулированных шлаков — около 5,8 млн т, шлакового щебня — 8,1 млн т. Основным потребителем гранулированных доменных шлаков являются цементные предприятия — 4,9 млн т, или 84% от общего объема граншлаков.

Шлаки цветной металлургии — медеплавильные, никелевые и алюминиевые (вторичные). При длительном нахождении шлаков в воде или на открытых площадках водорастворимые соединения выщелачиваются, после чего их можно использовать в качестве сырья для производства сульфоалюминатного клинкера, расширяющихся добавок в бетон и т. п.

Шлаки цветной металлургии применяют пока в небольшом количестве при производстве цемента, а также при получении минеральной ваты и литых изделий. Их выход в 10–25 раз превышает выход цветных металлов.

Электротермофосфорные гранулированные шлаки представляют собой отходы, образующиеся в процессе производства фосфора методом электротермической возгонки. Получаются в результате быстрого охлаждения силикатного расплава, полученного в электропечах при плавке шихты из фосфорной руды, кварцита и кокса. При выпуске тонны фосфора образуется 10–14 т огненно-жидкого шлака.

Золы и шлаки ТЭС — продукты сжигания на тепловых электростанциях (ТЭЦ и ГРЭС) твердого топлива: углей, торфа, сланцев и других горючих материалов.

Следует различать:

- **золу-унос** сухого удаления в циклонах и электрофильтрах, которая поступает в золосборники, далее — в силосы и в транспортные средства потребителей;
- **топливный шлак** — материал, скапливающийся в нижней части топочного пространства тепловых агрегатов;
- **золошлаковую смесь гидроудаления,** которая образуется в результате очистки золосборников с помощью воды и последующим смешением золопульпы и шлаков. Золошлаковая пульпа удаляется в отвалы.

increase by 9–11 billion mln m^3 per year, and the problem of reducing fuel consumption will become even more pressing.

The power sector, which accounts for approximately 40% (170 bln m^3 of gas per year in 2010) of the total gas consumption, is a key gas consumer in Russia. Calculations show that by 2020 an extra 10.8 bln m^3 of gas will be needed, and by 2025, another 50.7 bln m^3.

Therefore, based on the above and in view of the shortage, the choice between the power sector, the cement industry, and other sectors is not easy, provided that the consumption volumes are comparable.

One of the methods of gas substitution in the cement industry is transferring plants to coal fuel. For comparison, the share of coal in the fuel and energy balance of China is over 80%, Western Europe, 45–55%, the USA, 54%, and Russia, just 15%. New coal burning technologies that are used in Western countries are more environmentally friendly and more energy efficient. For this reason, increasing the share of coal in the coal balance of the Russian cement industry using new methods of its burning is an economically reasonable step considering that Russia holds over 17% of the global coal reserves, but this is unfortunately not the case due to the high cost of primary investments, a long payback period, and the cost of equipment upgrading.

It must also be taken into account that, according to experimental data, it is possible to use pulverized coal with volatile content within 18–26% and grinding fineness that is characterized by 80 mcm sieve residue of 10–14%. It is also preferable for the moisture content in spray fuel not to exceed 4–6%. In addition, it is not desirable to use coal with an increased sulfur content. Some coal types do not have such properties.

Burning spray coal fuel with other parameters leads to impairment of thermotechnical and process parameters of kilns, drying drums, and boiler facilities.

Another method of solving this problem is using various carbon-containing waste as fuel, which also solves environmental problems.

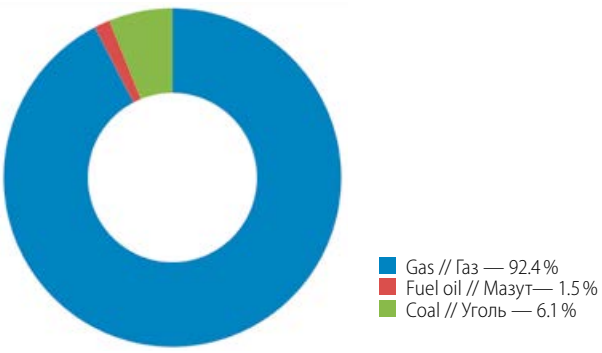


Fig. 1. Statistics of fuels consumption in the production of cement in Russia

Рис.1. Статистика потребления разных видов топлива при производстве цемента в России

Из зарубежной и отечественной практики известно, что золошлаковые отходы ТЭЦ и ГРЭС представляют собой цементное сырье для применения в производстве строительных материалов, в том числе цемента. Такие материалы с высокой эффективностью могут быть использованы как взамен природных сырьевых компонентов при производстве клинкера, так и в качестве добавки в цемент или бетон.

3 Использование альтернативного топлива при производстве цемента

Практическая возможность применения тепла от сжигания отходов различной природы в процессе обжига клинкера и сушки добавок в цементной промышленности уже доказана.

В качестве технологического топлива используются такие природные ресурсы, как газ, уголь и мазут.

Данные о потреблении различных видов топлива при производстве цемента в России представлены на **рис. 1**.

Из диаграммы видно, что газ, составляя 92,4% от общего потребления, является основным видом топлива в цементной промышленности. Также можно отметить, что, по сравнению с 80-ми годами прошлого века, заметно снизился процент использования угля.

С ростом производства цемента в ближайшие годы до 80–90 млн т в год потребность в газе возрастет на 9–11 млрд м^3 в год, и проблема снижения расхода топлива встанет еще острее.

Основным потребителем газа в России является электроэнергетика, на долю которой приходится около 40% (170 млрд м^3 газа в 2010 г.) от всего объема потребления газа. Расчеты показывают, что к 2020 г. дополнительно потребуется 10,8 млрд м^3 газа, а к 2025 г. — еще 50,7 млрд м^3.

Таким образом, в условиях дефицита топливных ресурсов выбор между энергетикой и цементной промышленностью (и не только), при сопоставимых объемах потребления, представляется непростым.

Одним из путей газозамещения в цементной промышленности является перевод заводов на угольное топливо. Для сравнения: процент потребления угля в топливно-энергетическом балансе Китая — более 80%, в странах Западной Европы — 45–55%, в США — 54%, а в России — только 15%. Новые технологии сжигания угля, применяемые в западных странах, не только более экологичны, но и более энергоэффективны. В этой связи, увеличение доли угля в топливном балансе российской цементной промышленности при использовании новых методов его сжигания является экономически обоснованным шагом, учитывая, что Россия обладает более чем 17% мировых запасов угля, но это, к сожалению, не реализуется из-за дороговизны первичных капиталовложений

Practically all the types of production and human activity waste are used for burning in cement kilns, in particular:

- agricultural product processing waste (straw, empty corn cobs, millcake, nut shells, etc.);
- oil and gas processing waste (solid and pastelike fractions, associated gas);
- deposit from water treatment facilities (as solid fuel or biogas that is emitted at their decomposition);
- wood industry waste;
- paper industry waste;
- municipal solid waste (MSW), and other carbon-containing waste.

Most of these are characterized by quite a high calorific capacity of 2,000 to 7,000 kcal/kg.

Such diversity of burnt waste is explained not just by the low cost of its use but also by the fact that a cement kiln is currently the most environmentally friendly facility for recovery of carbon-containing waste including waste that is harmful for humans and the environment. This is due to the following factors:

- high temperature of the material (up to 1,450 °C) and the gas environment (up to 2,000 °C);
- long stay of the gas in the hot zone, over 7 seconds at a temperature of more than 1,200 °C;
- alkaline condition of the material in the kiln and an acidic atmosphere;
- counterflow of the material and gas;
- intensive contact between the solid and gaseous phases;
- neutralization of even heavy metals and toxic substances at the account of the liquid clinker phase;
- practical absence of waste of the cement technology itself;
- availability of efficient dust collecting units in kilns (as a rule).

As the global practice and Russian experience shows, that waste processing and use is not only a technical problem (technologies have already been designed and are being implemented) but a political and an economic problem.

At present, there is only one highly automated waste sorting facility in Russia for production of alternative fuel from municipal solid waste (MSW), which is then used at the Cesla Cement Plant in Slantsy.

The experience of supply of alternative fuel, which had been designed and researched for burning in a cement kiln, showed the following results during the entire year 2012 when fed to the kiln.

- The levels of concentrations of carcinogens (benzo(a)pyrene) did not exceed the atmosphere pollution standards and may also be considered safe.
- The values of dioxin and furan parameters did not exceed the atmosphere pollution standards and may also be considered safe.

и длительного срока окупаемости, а также затрат на модернизацию оборудования.

Кроме этого, необходимо учитывать, что возможно применение угольного порошка с содержанием летучих в пределах 18–26% и тонкостью помола, характеризуемой остатком на сите 80 мкм, — 10–14%. Желательно также, чтобы влажность форсуночного топлива была не выше 4–6%. Нежелательно и применение угля с повышенным содержанием серы. Такими характеристиками обладают не все виды углей.

Сжигание форсуночного угольного топлива с другими параметрами приводит к ухудшению теплотехнических и технологических показателей работы печей, сушильных барабанов и котельных.

Другой путь решения данной проблемы — использование в качестве топлива различных углеродсодержащих отходов с одновременным решением экологических проблем.

Для сжигания в цементных печах используются практически все виды отходов производства и жизнедеятельности человека:

- отходы переработки сельскохозяйственной продукции (солома, пустые початки кукурузы, жмых, скорлупа орехов и т. д.);
- отходы переработки нефти и газа (твердые и пастообразные фракции, сопутствующий газ);
- осадок из очистных сооружений (либо как твердое топливо, либо в виде биогаза, выделяющегося при его разложении);
- отходы лесопромышленного комплекса;
- отходы целлюлозно-бумажной промышленности;
- твердые коммунальные отходы, другие углеродсодержащие отходы.

Большинство из них характеризуется достаточно высокой теплотворной способностью, составляющей от 2000 до 7000 ккал/кг.

Такое многообразие сжигаемых отходов объясняется не только низкой стоимостью их использования, но и тем, что цементная печь является сравнительно экологически чистым агрегатом по утилизации углеродсодержащих отходов, вредных для человека и окружающей среды. Это обусловлено следующими обстоятельствами:

- высокая температура материала (до 1450 °C) и газовой среды (до 2000 °C);
- значительное время пребывания газов в горячей зоне — более 7 сек, при температуре выше 1200 °C;
- щелочная среда материала в печи при наличии кислой атмосферы;
- движение материала и газов в противотоке;
- интенсивный контакт между твердыми и газообразными фазами;

- The levels of concentrations of the basic controlled pollutants including heavy metals, which are observed in emissions at alternative fuel use, have no significant difference from the corresponding characteristics that are listed in the relevant MPE volume without RDF supply.
- The border of the sanitary protected area did not change.
- The clinker quality did not become any worse and complied with the GOST requirements.

At present, projects of supply of alternative fuel of various origin (car tires; rubber waste; wood (wood-containing) dust and chips including wood produced from railway ties; solid fuel from municipal waste; oil sludge and oil processing waste; biological treatment facility waste; prepared mix of industrial waste with a certain morphology) are developed at Tulacement and Shchurovsky Cement Plant.

Lafarge has opened an alternative fuel department at a cement plant in Ferzikovo, Kaluga region.

The potential of use of alternative fuel from carbon-concerning waste, in particular, municipal solid waste (MSW) can reach 5 mln tons per year, which will not be buried.

4 The future for the cement industry in view of the amendments to the Federal Law On Production and Consumption Waste

Recovery of ash, slag, and carbon-concerning waste, giving them the required consumer properties, and their further use should be considered in the framework of an integrated concept of waste management as a no-alternative option.

The provisions of the Federal law of 29.12.2014 No. 458-FZ entitled On Amendment of the Federal Law "On Production and Consumption Waste" and Certain Legal Acts of the Russian Federation and on Abolishment of Certain Legal Acts (Provisions of Certain Legal Acts) of the Russian Federation aim to solve this problem.

This Federal law defines the legal foundation of production and consumption waste management for prevention of harmful impact of production and consumption waste on human health and the environment and for involvement of such waste in the economy as extra sources of raw materials and fuel.

Some provisions and terms of the law No. FZ-89 are as follows:

The basic principles of economic regulation in waste management are:

- *reducing the amount of waste and their involvement in the economy;*
- *payment for disposal of waste;*

- нейтрализация за счет жидкой фазы клинкера даже тяжелых металлов и токсичных материалов;
- безотходность самой цементной технологии;
- наличие в большинстве печных установок эффективных пылеуловителей.

Как показывают мировая практика и опыт, полученный в РФ, переработка и использование отходов является проблемой не только технической (технологии уже разработаны и внедряются в странах ЕС и Северной Америки, где доля применения альтернативных видов топлива из отходов достигает 40% и более от потребностей цементного завода), но и политико-экономической.

В настоящее время в РФ работает единственный высокоавтоматизированный мусоросортировочный комплекс по получению альтернативного топлива из твердых коммунальных отходов (ТКО), которое затем используется на «Сланцевском цементном заводе «Цесла».

Метод, разработанный и освоенный для подачи и сжигания альтернативного топлива в цементной печи, прошел проверку в течение года и показал следующие результаты.

- Уровень концентрации канцерогенов (бенз(а) пирена) не превышает нормативов по выбросам в атмосферу и может считаться безопасным.
- Значение параметров диоксинов и фуранов не превышает нормативов выбросов в атмосферу и также может считаться безопасным.
- Уровень концентрации основных контролируемых загрязнителей, включая тяжелые металлы, наблюдаемые в выбросах при использовании альтернативного топлива, существенно не отличается от соответствующих характеристик, приведенных в существующих нормах ПДВ без подачи ТБО (твердых бытовых отходов).
- Граница санитарно-защитной зоны не изменилась.
- Качество клинкера не ухудшилось и соответствует требованиям стандартов.

В настоящее время на цементных предприятиях («Тулацемент», Щуровский цементный завод) разрабатываются проекты подачи альтернативного топлива из отходов совершенно различной природы: автомобильные покрышки; отходы резины и РТИ; древесная (деревосодержащая) пыль и щепа, в том числе изготовленная из железнодорожных шпал; твердое топливо из бытовых отходов; нефтешламы и отходы нефтепереработки; отходы биологических очистных сооружений; смесь промышленных отходов с определенной морфологией.

Следует отметить, что компания «Лафарж» освоила использование АТ на «Калужском цементном заводе» в пос. Ферзиково Калужской области.

Потенциал использования альтернативного топлива из углеродсодержащих отходов, в частности

- *economic stimulation of waste management activity. (Not implemented until the present time).*

The standard of recovery of product use waste is a percentage of the amount of certain type of products and packaging of such products, which have been sold to legal entities or individuals including individual entrepreneurs and must be recovered after loss of their consumer properties, and the total amount of that certain type of products that have been released for circulation in Russia.

Burial of waste containing useful components that are subject to recovery is prohibited. The list of types of waste containing useful components, the burial of which is prohibited, is set by the Russian government. Effective from 1.01.2017.

The regional waste management operator is a legal entity that must make a contract for waste management services with the owner of the generated waste, the place of collection of which is within the business area of the regional operator.

Compliance with recovery standards shall be provided directly by the producer or importer of products by organizing own infrastructure facilities for collection, processing, and recovery of waste from use of such products or by making a contract with the operator for management of municipal solid waste, the regional operator. Compliance with recovery standards may be provided independently by establishing an association (union) of producers or importers of products (hereinafter referred to as the association).

Producers and importers of products that do not provide independent recovery of product use waste shall pay an environmental fee.

Funds received by the federal budget as the environmental fee are spent on implementation of state programs of the Russian Federation in the form of subsidies that are granted to constituents of the Russian Federation for co-funding of duly approved regional programs of waste management and territorial plans of waste management, for covering the costs of collection, shipping, processing, and recovery of waste from use of products, for covering the deficit of funds that are received as payments of individuals` bills for management of municipal sold waste, for preparation of engineering surveys and development of project documents for construction of facilities that are used for processing and recovery of waste and waste deactivation facilities, and for construction and equipment of such facilities.

Subsidies to constituents of the Russian Federation are granted for the following:

- *co-funding of duly approved regional programs of waste management and territorial plans of waste management;*
- *covering the costs of collection, shipping, processing, and recovery of waste from use of products;*

твердых коммунальных отходов (ТКО), может достичь 5 млн т в год, которые не будут захоронены. Таким образом, может быть достигнут немалый экологический эффект.

4 Перспективы цементной промышленности в связи с поправками, внесенными в Федеральный закон «Об отходах производства и потребления»

В рамках интегрированной концепции обращения с отходами при утилизации зол, шлаков и углеродсодержащих материалов, перед непосредственным использованием отходов требуется обеспечить необходимые для потребителей свойства.

На решение данной проблемы направлены положения Федерального закона от 29.12.2014 № 458-ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон «Об отходах производства и потребления», отдельные законодательные акты Российской Федерации о признании утратившими силу других законодательных актов (положений законодательных актов) Российской Федерации.

Новый федеральный закон определяет правовые основы обращения с отходами производства и потребления в целях предотвращения вредного воздействия отходов производства и потребления на здоровье человека и окружающую среду, а также вовлечения таких отходов в хозяйственный оборот в качестве дополнительных источников сырья и топлива.

Ниже приводятся некоторые положения и понятия из ФЗ-89.

Основными принципами экономического регулирования в области обращения с отходами являются:

- *уменьшение количества отходов и вовлечение их в хозяйственный оборот;*
- *платность размещения отходов;*
- *экономическое стимулирование деятельности в области обращения с отходами. (До настоящего момента не реализовано. — Примеч. авт).*

Норматив утилизации отходов от использования товаров — установленное в процентах отношение количества товаров определенного вида, упаковки таких товаров, реализованных юридическим лицам, физическим лицам, в т. ч. индивидуальным предпринимателям, и подлежащих утилизации после утраты потребительских свойств, к общему количеству товаров определенного вида, выпущенных в обращение на территории РФ.

Захоронение отходов, в состав которых входят полезные компоненты, подлежащие утилизации, запрещается. Перечень видов отходов, в состав которых входят полезные компоненты, захоронение которых запрещается, устанавливается Правительством Российской Федерации. (Вводится с 1.01.2017 г. — Примеч. авт).

- *covering the deficit of funds that are received as payments of individuals` bills for management of municipal sold waste;*
- *preparation of engineering surveys and development of project documents for construction of facilities that are used for processing and recovery of waste and waste deactivation facilities, for construction and equipment of such facilities.*

Use of the best available technology (BAT) is one of the basic principles of government policy in waste management (Russian Government Order of 23.12.2014 N 1458 entitled On the Procedure for Determining the Technology as the Best Available Technology and Development, Updating, and Publication of Information and Technical Reference Materials on Best Available Technologies).

When determining processes, equipment, techniques, and methods as the best available technology, their compliance with the following criteria must be taken into account:

a) minimum negative impact on the environment per time unit or amount of product, job or service produced or compliance with other environmental impact parameters as stipulated by the international treaties of the Russian Federation;
b) economic efficiency of implementation and operation;
c) use of resource and energy saving methods;
d) period of implementation;
e) industrial implementation of processes, equipment, techniques, and methods at two or more sites in Russia that make a negative effect on the environment.

Licensing is required for collection, shipping, processing, recovery, deactivation, and disposal of waste of hazard classes I to IV and is performed pursuant to the Federal Law of May 4, 2011, No. 99-FZ On Licensing of Individual Types of Activity subject to provisions of this Federal law.

It should be remarked that from 1985 to 2007, the specific fuel consumption per ton of clinker reduced from 212 down to 205 kg/ton of fuel equivalent, and the energy consumption for production of one ton of cement increased from 111.2 to 119 kWh. The year 2007 was taken for comparison as the most representative one, as no new modern process lines were put into operation in 1980–2007. With consideration of decommissioning of approximately 17 mln tons of capacity in 1990–2008, most of which were obsolete and worn energy-intensive lines with wet and dry production technologies, the specific electricity consumption should not have exceeded 95 kWh and fuel consumption, 185 kg of fuel equivalent.

In production of 68 mln tons of cement, the excessive consumption of electricity in the amount of 17 kWh is RUB 5 bln provided that the average electricity price is 3.5 rubles per kWh, and the excessive consumption of fuel is RUB 6.5 bln, a total of RUB 11.5 bln or more.

Региональный оператор по обращению с отходами — юридическое лицо, которое обязано заключить договор на оказание услуг по обращению с отходами с собственником отходов, которые образуются и места сбора которых находятся в зоне деятельности регионального оператора.

Обеспечение выполнения нормативов утилизации осуществляется непосредственно самими производителем, импортером товаров путем организации собственных объектов инфраструктуры по сбору, обработке, утилизации отходов от использования таких товаров или путем заключения договоров с оператором по обращению с твердыми коммунальными отходами, региональным оператором. Самостоятельное обеспечение выполнения нормативов утилизации может осуществляться путем создания объединения (союза) производителей, импортеров товаров (далее — объединение).

Производители, импортеры товаров, которые не обеспечивают самостоятельной утилизации отходов от использования товаров, уплачивают экологический сбор.

Средства, поступившие в федеральный бюджет в счет уплаты экологического сбора, расходуются посредством реализации государственных программ Российской Федерации в форме предоставления субсидий субъектам Российской Федерации на софинансирование утвержденных в установленном порядке региональных программ в области обращения с отходами и территориальных схем обращения с отходами, на покрытие расходов на сбор, транспортирование, обработку, утилизацию отходов от использования товаров, на покрытие дефицита средств, поступающих в счет оплаты населением услуг по обращению с твердыми коммунальными отходами, на выполнение инженерных изысканий, подготовку проектной документации для строительства объектов, используемых для обработки, утилизации отходов, объектов обезвреживания отходов, на строительство и оснащение таких объектов.

Субсидии субъектам РФ предоставляются:

- *на софинансирование утвержденных в установленном порядке региональных программ в области обращения с отходами и территориальных схем обращения с отходами;*
- *на покрытие расходов на сбор, транспортирование, обработку, утилизацию отходов от использования товаров;*
- *на покрытие дефицита средств, поступающих в счет оплаты населением услуг по обращению с твердыми коммунальными отходами;*
- *на выполнение инженерных изысканий, подготовку проектной документации для строительства объектов, используемых для обработки, утилизации отходов, объектов обезвреживания отходов, на строительство и оснащение таких объектов.*

Использование наилучших доступных технологий (НДТ) — один из основных принципов государственной политики в обращении с отходами. (ПП РФ от 23.12.2014 № 1458 «О порядке определения технологии в качестве наилучшей доступной технологии, а также разработки, актуализации и опубликования информационно-технических справочников по наилучшим доступным технологиям»).

При определении технологических процессов, оборудования, технических способов, методов в качестве наилучшей доступной технологии необходимо учитывать их соответствие следующим критериям:

а) наименьший уровень негативного воздействия на окружающую среду в расчете на единицу времени или объем производимой продукции (товара), выполняемой работы, оказываемой услуги либо соответствие другим показателям воздействия на окружающую среду, предусмотренным международными договорами Российской Федерации;

б) экономическая эффективность внедрения и эксплуатации;

в) применение ресурсо- и энергосберегающих методов;

г) период внедрения;

д) промышленное внедрение технологических процессов, оборудования, технических способов, методов на 2 и более объектах в РФ, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду.

Лицензированию подлежит деятельность по сбору, транспортированию, обработке, утилизации, обезвреживанию, размещению отходов I–IV классов опасности и осуществляется в соответствии с Федеральным законом от 4 мая 2011 года № 99-ФЗ «О лицензировании отдельных видов деятельности» с учетом положений настоящего Федерального закона.

В заключение следует отметить, что в РФ за период с 1985 по 2007 гг. удельный расход топлива на одну тонну клинкера снизился с 212 до 205 кг/т условного топлива, а расход электроэнергии на производство тонны цемента повысился с 111,2 до 119 кВтч/т. В качестве отправной точки и для сравнения принят 2007 г. как наиболее репрезентативный, так как в 1980–2007 гг. новые современные технологические линии не вводились. С учетом вывода из эксплуатации мощностей, обеспечивающих выпуск около 17 млн т цемента (преимущественно морально и физически устаревших энергозатратных линий мокрого и сухого способов производства) за период 1990–2008 гг. удельный расход электроэнергии должен был составить не более 95 кВтч/т, а топлива — 185 кг у. т.

При производстве 68 млн т цемента перерасход затрат на потребление электроэнергии в размере 17 кВтч/т при средней стоимости 1 кВтч 3,5 рублей может составить 5 млрд рублей, а перерасход затрат на топливо — 6,5 млрд рублей, итого — не менее 11,5 млрд рублей.

29 ноября 2017 г., Москва, Экспоцентр

VI СЕМИНАР-КОНКУРС АЛИТИНФОРМ — 2017

МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ И АСПИРАНТОВ, РАБОТАЮЩИХ В ОБЛАСТИ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ, БЕТОНОВ И СУХИХ СМЕСЕЙ

ALITinform
Международное аналитическое обозрение
Цемент. Бетон. Сухие смеси
International analytical review
Cement. Concrete. Dry Mixtures

www.expocem.ru www.con-tech.ru www.dry-mix.ru
www.alitinform.ru

Mikhin A.S., Technical Director, JSC Sebryakovcement, Russia

A COMPARISON OF CEMENT PRODUCTION EFFICIENCY WITH THE WET, SEMI–DRY AND DRY METHODS IN THE SITUATION OF JSC SEBRYAKOVCEMENT

Михин А. С., технический директор ОАО «Себряковцемент», Россия

СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ЦЕМЕНТА НА ОАО «СЕБРЯКОВЦЕМЕНТ» ПО МОКРОМУ, ПОЛУСУХОМУ И СУХОМУ СПОСОБАМ

Abstract

JSC Sebryakovcement in Mikhaylovka, Volgograd region, is one of the largest city-forming companies and cement producers in Russia. Currently, the company produces up to 3.3 mln t of ordinary and special types and brands of cement per year. JSC Sebryakovcement provided an opportunity to compare the performance of three technologies of clinker production that are used in the global cement industry, namely, the wet, dry, and semi-dry processes. As a result, it became possible to compare the technical and techno-economic parameters that are obtained when these technologies are used for cement production from the same raw materials. Of particular interest is the fact that JSC Sebryakovcement uses raw materials with a high moisture content, which results in some special features at low temperatures that are sometimes as low as –25 °C or even –35 °C.

The process of design and pilot implementation has proven high efficiency of cooperation between the

Аннотация

ОАО «Себряковцемент» — одно из крупнейших градообразующих предприятий — производителей цемента в России, расположенное в г. Михайловке Волгоградской области. В настоящее время завод выпускает до 3300 000 т общестроительных и специальных видов и марок цемента в год. В условиях ОАО «Себряковцемент» была возможность сравнить показатели трех основных способов производства клинкера, применяемых в мировой цементной промышленности: мокрого, сухого и полусухого. Были сопоставлены технические и технико-экономические показатели, полученные при использовании указанных технологий применительно к одной и той же цементной сырьевой базе. Особый интерес представляет то обстоятельство, что сырье, используемое ОАО «Себряковцемент», отличается повышенной влажностью, что создает свои особенности в условиях пониженных температур, опускающихся иногда до –25–35 С°.

Fig. 1 A view of the plant with a new dry kiln
Рис. 1 Панорама завода с новой печью, работающей по сухому способу производства

Fig. 2. The entrance area
Рис. 2. Предзаводская зона

Fig. 3. Chalk shredding in the plant quarry by explosion
Рис. 3. Рыхление мела в карьере завода взрывным способом

Fig. 4. The burning processes in old wet kilns No. 5,6,7 and the semi-dry kiln No. 8
Рис. 4 Процесс обжига в старых печах № 5, 6, 7, работающих по мокрому способу производства, и в печи № 8 — по полусухому

major Russian cement plant and ELSmidth, a universally recognized Danish cement company.

Key words: *wet, dry, semi-dry processes of cement production; comparison of their technical and environmental performance at the same plant; impact of properties of raw materials.*

JSC Sebryakovcement was founded in 1992 on the base of the Sebryakov cement plant. The first phase of the plant was put into operation in September 1953 based on the Sebryakov deposit of raw materials for cement production. The main raw materials used are chalk with 20–23% moisture content and clay with up to 19–22% moisture content. The corrective admixture is metallurgic waste containing iron, and the aluminate admixture is ash and slag that is purchased from dumps of heat power plants. Due to the high moisture content of raw materials from quarries, the plant used the classical technology of raw slurry that was burned by the wet process.

After several renovations in the raw material department, raw slurry is currently made by the following technology. Clay is brought by rail from the quarry and delivered to the clay treatment department where it is mixed with water in load mills and dosed into the chute of the Hydrofol machine as clay slurry (with a moisture content of approx. 65%). Chalk, which is delivered by rail from the quarry, is delivered there too. In Hydrofol, chalk passes a stage of coarse grinding and is pre-mixed with clay. The coarsely ground clay and chalk slurry then passes through a dosage unit to a special mixer where the required amount of admixtures is delivered automatically according to the readings of a continuous analyzer of the chemical composition of raw materials. Thus, slurry with a predetermined chemical composition is made. The ready four-component raw mix is then fed to ball mills for final grinding.

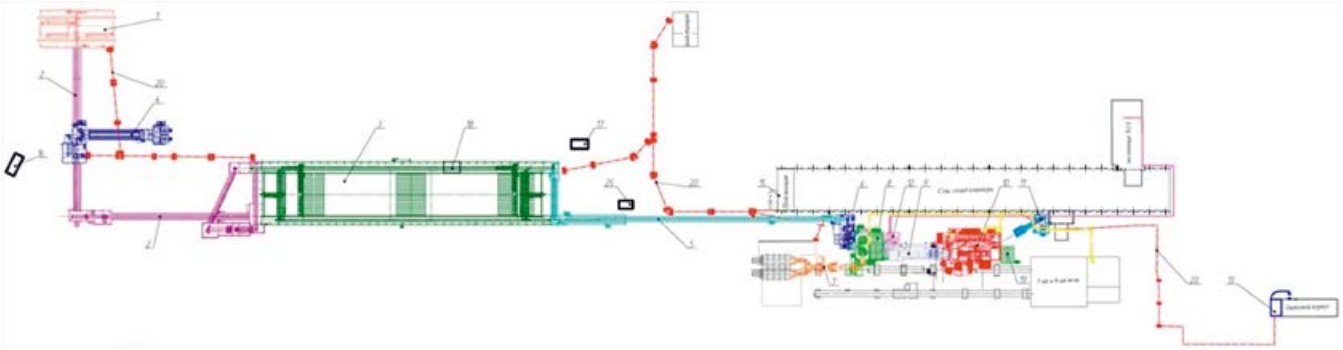
The wet burning process was implemented in seven long wet kilns, namely, four kilns with dimensions of Ø 3.6 × 3.3 × 3.6 × 150 m, two kilns with dimensions of Ø 4.5 × 170 m, and one kiln with dimensions of

Процесс проведения проектных и опытно-промышленных работ продемонстрировал высокую эффективность сотрудничества крупного российского цементного предприятия с известной цементной зарубежной фирмой мирового уровня ELSmidth (Дания).

Ключевые слова: *мокрый, сухой, полусухой способы производства цемента; сравнение их технических и экологических показателей в условиях одного предприятия; влияние особенности сырьевой базы.*

ОАО «Себряковцемент» было образовано в 1992 г. на базе Себряковского цементного завода. Первая очередь завода была запущена в работу в сентябре 1953 г. на базе Себряковского месторождения цементного сырья. В качестве основных сырьевых компонентов используется мел с влажностью до 20–23% и глина с влажностью до 19–22%. В качестве корректирующих добавок используются железосодержащие отходы металлургического производства, а алюминатная добавка закупается в виде золошлаков с отвалов тепловых электростанций. Учитывая высокую влажность карьерного сырья, завод работал по классической технологии приготовления сырьевого шлама и его обжига по мокрому способу производства.

Сырьевой шлам после нескольких проведенных реконструкций сырьевого отделения в настоящее время приготавливается по следующей технологии. Глина доставляется железнодорожным транспортом из карьера и подается в глинопригтовительное отделение, где размучивается с водой в глиноболтушках и откуда в виде глиняного шлама (с влажностью около 65%) дозированно подается в течку агрегата «Гидрофол». Туда же подается и мел, доставляемый железнодорожным транспортом из карьера. В «Гидрофоле» мел проходит стадию грубого помола и предварительно смешивается с глиной. Далее грубомолотый глиномеловой шлам проходит через дозировочный блок в специальный смеситель, куда в соответствии с показаниями непрерывного анализатора химического состава сырьевых компонентов в автоматическом



Item No. // № объекта	Item name // Наименование объектов	FLS No. of the item // № объекта FLS
01	Chalk and clay receipt and crushing section // Приемное и дробильное отделение мела и глины	111;112
02	Gallery for shipping chalk and clay to the homogenizing storage facility // Галереи транспорта мела и глины к усреднительному складу	111;112
03	Homogenizing storage facility for raw materials // Усреднительный склад сырьевых материалов	131
04	Supply of ash and calcine to proportioning bunkers // Подача золы и огарок к дозировочным бункерам.	311
05	Gallery for shipping raw materials to the crusher drier // Галерея транспорта сырья к сушилке-дробилке	311
06	Material crying and crushing department // Отделение сушки и дробления сырья	411
07	Exhaust gas dedusting. Renovation of cold end electric filters // Обеспыливание отходящих газов. Реконструкция электрофильтров холодного конца	441
08	Kiln department. Cold section/Cyclone preheater tower // Печное отделение. Холодная часть. Этажерка циклонного теплообменника.	421
09	Kiln department. Middle part of the kiln // Печное отделение. Средняя часть печи	431
10	Kiln department. Hot section with dedusting // Печное отделение. Горячая часть с обеспыливанием	

Item No. // № объекта	Item name // Наименование объектов	FLS No. of the item // № объекта FLS
11	Gallery for shipping clinker to the existing clinker and gypsum storage facility // Галерея транспорта клинкера к существующему складу клинкера и гипса	471
12	Bypass section // Отделение байпаса	451
13	Central control room // ЦПУ	
15	Power rooms in the cold section of the kiln // Электропомещения в холодной части печи	491
16	Rain and melt water tank No. 1 // Емкость дождевых и талых вод № 1	
17	Rain and melt water tank No. 2 // Емкость дождевых и талых вод № 2	
18	Power rooms at the chalk and clay homogenizing storage facility // Электропомещения при усреднительном складе мела и глины	
19	Power rooms in the hot section of the kiln // Электропомещения в горячей части печи.	492
20	Cable rack // Кабельная эстакада	
25	Rain and melt water tank No. 3 // Емкость дождевых и талых вод № 3	

Fig. 5. The process chart of kiln No. 5 (dry technology)
Рис. 5 Технологическая схема печи № 5 (сухой способ производства)

Ø 5.0 × 185 m, which were upgraded to some slight extent for performance enhancement but without change of the production method. The values of specific fuel and electricity consumption were quite high even though they did not reach the industry average. That became especially noticeable in the 1990s when the share of energy in the cost of cement production was as high as 50% or more as a result of energy price growth.

In this situation, the administration and staff of the plant contributed maximum effort and financial resources for completing the job and commissioning a new semi-dry clinker burning line, the construction of which had started at the plant in the Soviet period. The existing material redistribution section, which used the wet method, was supplemented with a chamber press filter section where water was removed from slurry with a moisture content of up to 40% by compressed air through a filter cloth. The cake with a moisture content of approx. 20% from the press filters is then dosed into a rotary crusher dryer. Dried in the crusher dryer to 0% by hot gas from a cyclone preheater, the material in the form of raw meal is fed continuously for burning to the kiln system, which employs the dry process. The kiln system consists of a two-stage cyclone preheater, a heat exchange vertical flue with two burners, and a rotary kiln with Ø 5 × 125 m dimensions.

режиме подается необходимое количество добавок. Таким образом готовится шлам заданного химического состава. Затем готовая четырехкомпонентная сырьевая смесь поступает на окончательный помол в шаровые мельницы.

Обжиг по мокрому способу осуществлялся в семи длинных печах: четыре печи — с размерами Ø 3,6 × 3,3 × 3,6 × 150 м; две печи — с размерами Ø 4,5 × 170 м; одна печь — с размерами Ø 5,0 × 185 м. Все печи в процессе работы подвергались небольшим модернизациям для улучшения технико-экономических показателей, но без изменения способа производства. Показатели удельного расхода топлива и электроэнергии хотя и ниже среднеотраслевых, но были достаточно высокими. Особенно заметно это стало по сравнению с 1990-ми годами, когда в результате роста цен на энергоносители доля затрат на них в себестоимости цемента на топливо и электроэнергию достигала 50% и более.

Администрация и специалисты завода в 90-х годах приложили максимум усилий и финансовых средств для завершения работ и пуска в эксплуатацию новой технологической линии обжига клинкера по полусухому способу производства, которая начала строиться на заводе еще в советское

Therefore, the press filters reduce the moisture content in the wet raw mix that enters the kiln by more than 20%, which reduces the fuel consumption for burning significantly as compared with the wet method. That increases the specific electricity consumption in the raw material department by 8.5 kW per ton of clinker, and this electricity is used to remove moisture from the slurry in the press filters. However, the overall cost of fuel and electricity for producing one ton of cement by the semi-dry method is reduced by 22% as compared with the wet method.

Starting from 2003, JSC Sebryakovcement developed and began implementing a plant renovation program for upgrading the equipment and renovating the main production sections with introduction of modern technologies, as a way to overcome the crisis. The first goal was a significant reduction of energy costs, which were the biggest items in the cost structure.

For the critical section of cement clinker burning, the options for switching to the dry technology were examined. It was taken into account from the very start that for quarry raw materials with high moisture content, the dry process is much less efficient in terms of fuel economy than with the much lower moisture content in quarries of plants that use the dry method, and the power consumption is much higher. Therefore, the plant experts were looking for optimal solutions in the situation of JSC Sebryakovcement in order to minimize future maintenance costs and to reduce building costs.

In the considered options of switching the plant to the dry method, the company's experience of wet production of raw mix from wet materials and semi-dry production of raw meal where the material is ground and dried in a system using a rotary hammer mill was taken into account in the first place. A separator was added to the crusher dryer for a preset fineness of the raw meal. Further preparation of the raw mix and its burning were performed in a modern kiln system with a three-stage cyclone preheater and a pre-calciner where tertiary air from the kiln cooler is fed.

время. Существующий сырьевой передел, работающий по мокрому способу, был дополнен отделением камерных пресс-фильтров, в которых из шлама с влажностью до 40%, при с помощи сжатого воздуха через фильтровальную ткань, удаляется вода. Полученный в пресс-фильтрах кек, с влажностью около 20%, подается дозированно в роторную сушилку-дробилку. Материал, высушенный в сушилке-дробилке до 0% отходящими от циклонного теплообменника горячими газами, в виде сырьевой муки в непрерывном режиме подается на обжиг в печную систему, работающую по сухой технологии обжига клинкера. Печная система состоит из двухступенчатого циклонного теплообменника, теплообменного вертикального газохода, оснащенного двумя горелками и самой вращающейся печи с размером Ø 5 × 125 м.

Таким образом, за счет пресс-фильтров влага сырьевой смеси, поступающей на обжиг, снижается более чем на 20%, что позволяет значительно, в сравнении с мокрым способом производства, снизить потребление топлива на обжиг. При этом в сырьевом отделении возрастает удельный расход электроэнергии на 8,5 кВт в расчете на тонну клинкера, расходуемой на процессы удаления влаги из шлама в пресс-фильтрах. Однако в целом по сравнению с мокрым способом производства себестоимость тонны цемента по статьям «топливо» и «электроэнергия» при полусухом способе производства снижается на 22%.

С 2003 г. в ОАО «Себряковцемент», по мере выхода из кризисного периода, была разработана и начала реализовываться программа реконструкции завода, направленная на обновление оборудования, реконструкции основных переделов производства с внедрением современных технологий. В первую очередь ставилась цель значительного сокращения энергетических производственных затрат как наиболее ёмких статей затрат в структуре себестоимости.

Для важнейшего передела — обжига цементного клинкера — были проработаны варианты перехода на технологию сухого способа производства.

Fig. 6. Chalk acceptance for crushing in a roller mill and proportioned addition to the raw mix

Рис. 6. Приемка мела для его дробления в валковой дробилке и дозированного ввода в сырьевую смесь

Fig. 7. A view of the department where the raw mix is made and taken to the storage facility

Рис. 7. Панорама отделения приготовления сырьевой смеси и подачи ее на склад

Fig. 8. Delivery of ready raw mix for storage by a stacker
Рис. 8. Укладка стаккером готовой сырьевой смеси на склад

As a result, a decision was made with FLSmidth experts that the raw mix production technology at the dry raw material section would be similar to that at the wet section.

After separate primary crushing in roller crushers, weight batchers take chalk and clay from the railway cars to an assembly conveyor where the required components for the raw mix with a preset chemical composition are supplied automatically according to the continuous analyzer's readings.

The transporter takes the ready raw mix to a closed storage facility where it is put in a stack.

For better mixing of the all the mix components, a reclaimer takes the required amount vertically from the second stack, which was made earlier, and sends it to the crusher dryer, and after the crusher the raw meal is taken to the kiln system immediately through the proportioning bunker.

This process system has no intermediate storage facilities or dosage tanks for the main raw materials, which is especially important for handling moist or

Fig. 10. The heated storage facility for raw meal and the burning system
Рис. 10. Утепленный склад сырьевой смеси и система обжига

При этом изначально учитывалось, что на карьерном сырье с высокой влажностью сухой способ производства будет менее эффективен с точки зрения экономии топлива, чем при значительно более низкой влажности сырья в карьерах заводов, работающих по сухому способу, а расход электроэнергии выше. Поэтому специалисты завода искали варианты оптимальных решений для максимального уменьшения будущих эксплуатационных затрат и снижения затрат на строительство.

В рассматриваемых вариантах перевода завода на сухой способ был учтен в первую очередь опыт специалистов предприятия по работе с влажными материалами при изготовлении сырьевой смеси по мокрому способу и опыт приготовления сырьевой муки при работе по полусухой технологии, где измельчение и сушка материала происходит в системе с использованием роторной молотковой дробилки. При этом сушилка-дробилка была дополнена сепаратором для получения муки заданной тонкости помола. Далее подготовка сырьевой смеси и ее обжиг

Fig. 9. A reclaimer handling a raw mix stack for proportioned supply to the burning system
Рис. 9. Разборка реклаймером штабеля сырьевой смеси для дозированной подачи в систему обжига

производится в современной печной системе с трехступенчатым циклонным теплообменником и декарбонизатором с подачей в него третичного воздуха от холодильника печи.

В итоге совместно со специалистами фирмы FLSmidth было принято решение, что схема приготовления сырьевой смеси на сухом сырьевом переделе будет аналогична схеме на мокром сырьевом переделе.

Мел и глина из вагонов, отдельно пройдя первичное дробление в валковых дробилках, весовыми дозаторами подаются на сборочный транспортер, на который, по данным непрерывного анализатора, автоматически подаются необходимые компоненты для получения сырьевой смеси заданного химического состава.

Table 1. The relation of the kiln number and the method of clinker production
Таблица 1. Соответствие номера печи и способа производства клинкера

Production method // Способ производства	Kiln No. // № Печи
Dry // Сухой	№ 5
Wet // Мокрый	№ 6, 7
Semi-dry // Полусухой	№ 8

Готовая сырьевая смесь транспортером подается в закрытый склад и укладывается горизонтальными слоями в формируемый штабель.

Из второго, приготовленного ранее рядом штабеля сырьевой смеси, для лучшего смешивания всех компонентов смеси штабелеразборщиком (реклаймером) в заданном объеме забирается по вертикали и направляется в сушилку-дробилку, а далее через

Table 2. The chemical composition and modular ratios of raw meal and slurry
Таблица 2. Химический состав и модульные коэффициенты сырьевой муки и шлама

Item No. // № п/п	Name // Наименование	ппп, %	Oxide content, % // Содержание оксидов, %								Modular characteristics // Модульные характеристики		KH	W, %
			SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	n	p		
1	№ 5	34,4	13,7	3,47	2,71	43,7	1,12	0,24	0,35	0,35	2,2	1,3	0,96	0,4
2	№ 6, 7	33,8	14,1	3,38	3,01	43,5	1,32	0,21	0,3	0,3	2,2	1,1	0,93	40,1
3	№ 8	33,6	13,6	3,38	2,84	43,9	1	0,18	0,35	0,38	2,2	1,19	0,99	0,4

Table 3. The chemical and mineralogical composition of clinkers
Таблица 3. Химический и минералогический состав клинкеров

Item No. // № п/п	Name // Наименование	ппп, %	Oxide content, % // Содержание оксидов, %								Mineralogical composition // Минералогический состав				Free CaO, % // $CaO_{св}$, %
			SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	
1	№ 5	0,12	21,92	5,52	4,34	66,31	0,58	0,36	0,4	0,4	54,7	25,9	6,24	11,58	0,87
2	№ 6, 7	0,2	21,83	5,17	4,59	66,27	1,25	0,25	0,33	0,2	59,1	22,3	6,2	11,8	0,3
3	№ 8	0,16	21,62	5,21	4,61	66,46	1,05	0,21	0,31	0,35	57,8	22,8	5,9	12,6	0,27

Table 4. A comparison of specific energy costs for clinker production with various technologies
Таблица 4. Сравнительная таблица удельных затрат энергоносителей на производство клинкеров по разным технологиям

№	Production method // Способ производства	Specific fuel consumption, Kcal/kg clinker // Удельный расход топлива, Ккал/кг клинкера	Fuel consumption as compared to the wet method, % // Расход топлива по сравнению с мокрым способом, %	Specific electricity consumption, kWh/t clinker // Удельный расход электроэнергии, кВч/т клинкера	Electricity consumption as compared to the wet method, % // Расход электроэнергии по сравнению с мокрым способом, %	Economy (cost reduction), rubles // Экономия (снижение себестоимости), руб.
1	№ 5	902	60	49,8	109	–326
2	№ 6, 7	1505	100	45,5	100	0
3	№ 8	1091	73	60,3	132	–202

Table 5. The physical and mechanical characteristics of cements
Таблица 5. Физико-механические характеристики цеменов

№	Name // Наименование	Specific surface area, cm^2/g // Удельная поверхность, $см^2/г$	Fineness, sieve No. 008 (pass) // Тонкость помола, Сито № 008 (проход)	Consistency, % // Нормальная густота, %	Bulk weight, g/cm^2 // Объемный вес, $г/см^3$	Grinding time, min // Время помола, мин	Setting time, min // Сроки схватывания, мин		Strength (MPa) after (days) // Предел прочности (МПа) через (сут.)			
							beginning // начало	end // конец	Flexural // При изгибе		Compressive // При сжатии	
									2	28	2	28
1	№ 5	3163	8,1	25	1,52	48	160	200	4,1	7,4	17,6	41,24
2	№ 6, 7	3170	6,7	25	1,48	48	160	200	3,9	7,3	16,2	42,92
3	№ 8	3140	7,2	25	1,34	43	170	230	4,3	7,7	17,3	39,8

Fig. 11. The plant control room building
Рис. 11. Здание для пультовых по управлению заводом

adhesive raw materials. There is no raw meal silo either, as we have found (with a semi-dry kiln) that handling fine chalk raw meal causes significant layering of the meal by its granulometric composition, and larger fractions slow the meal movement down.

In our system, raw meal homogenization in the dynamic crusher dryer system provides the required reliability for producing high quality clinker, and the trusted technology and equipment provide for high efficiency of the kiln system utilization without any raw meal reserves.

JSC Sebryakovcement is very appreciative of our cooperation with FLSmidth, which has already proven to be a reliable partner in several joint projects. In this project, FLSmidth contributed the engineering and the main process equipment, and their experts shared their experience and modern cement equipment and believed in the results of our work as they created a process that has no equivalents anywhere in the world, which reduced the building costs significantly.

The operation of the process line for a year has shown that the applied process makes it possible to achieve the same quality of clinker and cement as the wet process with a significantly lower fuel consumption and the minimum possible increase of power consumption (by 4.3 kWh).

During the year when the system operated in the startup mode with the semi-dry technology, more than one million tons of clinker were produced. The design performance of the kiln, 3,575 tons of clinker per day, was achieved and even exceeded.

As a result, the kiln renovation made it possible to:

- Reduce specific fuel consumption by 40% or more and save 170 mln m^3 of natural gas per year;
- Achieve the same quality of clinker and cement as with the wet process;
- Reduce emissions and reduce water consumption in the production process;
- Upgrade production processes to a state-of-the-art level;

дозировочный бункер сырьевая мука сразу подается в печную систему.

В применяемой технологической схеме отсутствуют промежуточные склады и дозировочные емкости основных сырьевых компонентов, что особенно важно при работе с влажными и липкими сырьевыми материалами. Отсутствует и силос сырьевой муки, потому что по нашему опыту (на печи, работающей по полусухой технологии) при аэрации и операциях с сырьевой мукой на основе мелкодисперсного мела, при движении происходит значительное расслоение муки по гранулометрическому составу, при этом крупные фракции тормозят движение муки.

В нашей схеме гомогенизация сырьевой муки в динамичной системе сушилки-дробилки обеспечивает необходимый уровень качества при получении клинкера, а отработанная технология и оборудование позволяют достигать высокого коэффициента использования печной системы без резервного объема сырьевой муки.

ОАО «Себряковцемент» высоко ценит сотрудничество с фирмой FLSmidth, зарекомендовавшей себя в качестве надежного партнера при осуществлении нескольких совместных проектов. В этом проекте FLSmidth выступила в роли поставщика инжиниринга и основного технологического оборудования. Совместными усилиями была создана не имеющая в мире аналогов технологическая схема, которая кроме того позволила существенно снизить затраты на строительство.

А опыт эксплуатации технологической линии в течение года показал, что применяемая технологическая схема позволяет достичь уровня качества получаемого клинкера и цемента не ниже, чем при применении мокрого способа производства, а также значительно снизить расход топлива и обеспечить минимально возможное увеличение расхода электроэнергии (на 4,3 КВт/час).

В течение года, при работе в режиме пусконаладки и освоения мощности на технологической линии с применением полусухой схемы, было произведено более одного млн т клинкера. При этом достигнута и даже превышена контрактная производительность печи — 3575 т клинкера в сутки.

Реконструкция печи позволила:

- снизить удельный расход топлива минимум на 40%, сэкономить 170 млн м^3 природного газа в год;
- обеспечить качество клинкера и цемента не ниже качества, которое обеспечивается при мокром способе производства;
- снизить объемы выбросов и снизить потребление воды в производственном процессе;
- внедрить современный уровень управления производственными процессами;

Fig. 12. Kiln No. 5 control room
Рис. 12. Пульт управления печью № 5

- Decommission inefficient, old, and obsolete equipment of five wet kilns and a set of old buildings where it was located, which saved the company the cost of their maintenance and repair;
- Replace equipment at three old and obsolete power substations and upgrade the plant cable racks.

Conclusions

In view of the above, based on the example of JSC Sebryakovcement that uses three technologies of clinker and cement production (wet, dry, and semi-dry), the following conclusions can be made.

1. Renovation of plants that use the wet process and their upgrading to the dry technology are not just possible but necessary with the existing production infrastructure and milling and shipping units and due to the qualified production staff and trusted grinding and processing technologies. The plant has achieved a significant cost reduction, which has improved its competitiveness, and the specific investment costs are substantially lower than for building new dry plants, especially in the case of moist raw materials.

2. For renovation of wet cement plants, the most effective method of clinker burning is the dry method, which provides the same quality of cement and clinker as the wet method.

3. That increases the efficiency of investments, especially in the case of old plant renovation, as it enables not just a technology upgrade and better techno-economic performance but also decommissioning of obsolete equipment and buildings, which reduces the cost of their maintenance. The entire infrastructure of the company is upgraded.

4. With a creative approach, renovation costs at an existing plant can be reduced substantially.

5. Switching to the dry process of cement production improves the environmental situation significantly.

- вывести из работы неэффективное, морально и физически устаревшее оборудование пяти печей мокрого способа производства и комплекс физически устаревших зданий и сооружений, где оно располагалось, что позволило исключить расходы на их содержание и ремонт;
- заменить оборудование на трех морально и физически устаревших электроподстанциях, обновить кабельные эстакады завода.

Выводы

Учитывая изложенное, на примере ОАО «Себряковцемент», работающего одновременно с применением трех способов производства клинкера и цемента (мокрого, сухого и полусухого), можно сделать следующие выводы.

1. Реконструкция заводов, работающих по мокрому способу производства, и перевод их на сухой способ стали не только возможны, но и необходимы с применением уже имеющейся производственной инфраструктуры, существующих помольных и отгрузочных подразделений, благодаря квалифицированному производственному персоналу, отработанной технологии добычи и переработки сырья. Завод достиг значительного снижения себестоимости, улучшив конкурентоспособность предприятия. При этом удельные затраты вложений здесь существенно ниже, чем при строительстве новых заводов, работающих по сухому способу производства, тем более располагающих высоковлажным сырьем.

2. При реконструкциях цементных заводов, работающих по мокрому способу, наиболее эффективным способом обжига клинкера является сухой способ, при этом достигается качество клинкера и цемента не хуже чем при мокром способе.

3. Повышается эффективность вложений, особенно при реконструкции старых заводов, так как обновляется не только технология и улучшаются технико-экономические показатели производства, но и при выводе из эксплуатации устаревшего оборудования, зданий и сооружений снижаются затраты на их поддержание в работоспособном состоянии. Обновляется инфраструктура предприятия в целом.

4. При творческом подходе на действующем предприятии можно существенно снизить затраты на реконструкцию.

5. При переходе на сухой способ производства цемента существенно улучшается экологическая ситуация.

Palomo A., Professor;
Maltseva O., Senior researcher;
Fernandez-Jimenez A., Senior researcher, Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, IETcc (CSIC), Madrid, Spain

NEW ADDITIVES FOR CEMENT AND CONCRETE INDUSTRY IN THE 21 CENTURY (Part II)

Паломо А., профессор;
Мальцева О., ведущий научный сотрудник;
Фернандес-Хименес А., ведущий научный сотрудник, Институт им. Эдуардо (CSIC), г. Мадрид, Испания

ПРОМЫШЛЕННОСТЬ В XXI ВЕКЕ. НОВЫЕ ДОБАВКИ В ЦЕМЕНТ И БЕТОН (Часть II)

3 Mechanical activation of fly ashes

Fly ash, initially, was used in the construction sector as a partial replacement of the mass or the volume of the hydraulic cement, the most expensive component of concrete in order to reduce the cost. However, the results of further studies on fly ash concrete showed that the fly ash could impart beneficial properties to the concrete. The results of research in 1930-s served as a foundation to adopt the early specification, methods of testing and use of fly ash in concrete, and led to better understanding of the behavior of fly ash in concrete.

For more than 70 years, fly ash has been used successfully in Portland cement concrete as a mineral admixture. And in the last three decades, fly ash has been used as a compound of blended cement. Integrating Portland clinker, fly ash, and calcium sulfate they produce Portlandfly ash cement. Under most specifications the amount of fly ash in the cement is limited to 30–40 wt %, but typically an addition of about 15–25 wt % may be considered more practical. But, too much fly ash is produced nowadays in the world, and the level of utilization is still low (≈50%). And at the same time the level of responsibility of electricity companies for the management of wastes is increasing. One report carried out at the University of Oklahome in 2006 (for the Oklahoma Department of Transportation) established that by using the disposed fly ash at the USA in that moment, a fourlane highway (with 600 lb/yd^3 binder) could have been built around the whole perimeter of the United States. Nowadays (8 years later), disposed fly ash has obviously increased significantly. On the other hand, by comparing the expensive and energetic process of producing Portland cement, with the enormous amount of available land fill fly ash, this will demonstrate the economical benefits of using fly ash in concrete. Replacing fifty percent of cement with fly ash could reduce the cost of concrete up to 30 percent.

Mechanical activation of fly ashes is not, in fact, a new idea that researchers have recently applied in technical projects in order to improve the performance of

3 Механическая активация золы-уноса

Зола-унос первоначально применялась в строительстве для частичной замены гидравлического цемента (самой дорогостоящей составляющей бетона) по массе или объему в целях снижения затрат. Однако результаты дальнейших исследований бетона на основе золы-уноса показали, что она может придавать бетону полезные свойства. Результаты исследований в 1930-е годы стали основой для принятия соответствующей спецификации методов испытаний и применения золы в бетоне, что привело к лучшему пониманию свойств бетона при введении золы-уноса.

Более 70 лет зола-унос успешно применяется в производстве бетона на основе портландцемента в качестве минеральной добавки. Последние три десятилетия зола используется в качестве составляющей смешанного цемента. При использовании цементного клинкера, золы и сульфата кальция получают цемент на основе золы и портландцемента. В большинстве составов количество золы в цементе ограничено 30–40% от массы, однако, как правило, более практичным можно считать введение в цемент 15–25%. В то же время, сегодня в мире производится слишком много золы, а уровень ее утилизации остается низким (около 50%). Одновременно с этим растет уровень ответственности энергетических компаний в области утилизации отходов. Согласно отчету, опубликованному в Оклахомском университете в 2006 г. (для министерства транспорта штата Оклахома), утилизация золы-уноса в США на тот момент позволила бы построить четырехполосное шоссе (с расходом вяжущего — 600 фунтов/куб. ярд) по всему периметру страны. В настоящее время (спустя восемь лет) уровень утилизации золы-уноса значительно вырос. С другой стороны, при сопоставлении затратного и энергоемкого процесса производства портландцемента с огромным количеством существующих золоотвалов очевидны экономические преимущества использования золы в производстве цемента и бетона. Замена 50% цемента на золу-унос может снизить стоимость бетона почти на 30%.

ashblended cements or ashblended concretes. Many authors in many laboratories all around the world have tried to stimulate reactivity of ashes in concrete or blended cements by increasing the ash specific surface.

However, when checking carefully the existing bibliography on this topic everybody will realize that not all written papers reach the same conclusions in the evaluation of the effect of mechanical activated ashes on the cement or concrete performance (usually a positive effect). It is likely due to the fact that authors of papers and reports are analysing very different systems (different ashes with different physical and chemical and mineral characteristics and also different grinding conditions).

In this sense two very simple reflections should always be kept fresh in mind:

- Grinding is a complex operation (very complex). Technically speaking the operation of grinding is affected by a huge number of factors: shape and dimensions of mill; power applied to the grinding operation; grindability of materials inside the mill; type, dimensions and nature of grinding elements, etc. More and better knowledge about grinding is needed.
- Fly ash is a complex material. It is well known that fly ash contains small particles that are collected from the exhaust of coal power plants. Fly ash particles are hot when they are collected, while fly ash is cooling the small particles tend to adhere to the surface of larger particles. Grinding of fly ash can change the topography of fly ash particles by removing the small particles adhering to the surface; and cleaning the fly ash topography by removing the small particles creates a larger available reaction surface area overall. As a general rule higher reaction surface area is an important factor to shortening the setting and curing time of concrete.
- On the other hand, the spherical particles of fly ash are formed upon cooling the melted material in the furnace with a predominantly glassy structure. The particles that are formed in the coldest part of the boiler (consequently not formed at the highest possible temperatures) tend to be more irregularly shaped, because of reduced amount of melted material present.

In summary, it seems obvious that by using a fly ash with a very high specific surface area the reactivity of particles should increase, but it is not so obvious how to reach the optimal specific surface area of ashes taking into consideration not only the expected technical results (good performance of cement or concrete) but a realistic economical framework.

4 Mechanochemical activation of fly ashes

Both procedures already described for the ash activation have evidenced that individually speaking (chemically and mechanically) the application of any of them can improve the performance of ash blended cements and/

Нельзя сказать, что механическая активация золы-уноса — новая идея, недавно примененная учеными в технических проектах для улучшения характеристик цементов и бетонов с добавками. Повысить реакционную способность золы в бетоне или в смешанных цементах путем увеличения удельной поверхности золы пытались многие исследователи в лабораториях мира.

Однако при тщательном анализе имеющейся литературы по этой теме становится понятно, что не во всех работах сделаны однозначные выводы по оценке влияния механической активации золы на свойства цемента или бетона (как правило, эффект положительный). Это, скорее всего, связано с тем, что авторы статей и докладов сравнивали разные системы (различные виды золы с разными физико-химическими и минералогическими свойствами, а также различные условия измельчения).

В связи с этим необходимо всегда учитывать два простых соображения:

- Измельчение материалов — это достаточно сложный процесс. С технической точки зрения, на процесс измельчения влияет большое количество факторов (тип и размеры мельницы; мощность оборудования для измельчения; характеристики размолоспособности материала внутри мельницы; форма, размеры мелющих элементов и т. п.). Процесс измельчения нуждается во всестороннем изучении.
- Зола-унос — сложный материал. Хорошо известно, что она содержит мелкие частицы, которые улавливаются при очистке топочных угольных электростанций. Частицы золы в момент сбора имеют высокую температуру, в то время как при охлаждении мелкие частицы имеют тенденцию налипать на поверхность более крупных частиц. Помол золы может повлиять на форму поверхности тех частиц, к поверхности которых прилипают более мелкие. Очистка поверхностей частиц золы путем удаления мелких частиц создает свободные поверхности для реакции. Как правило, большая площадь реакционной поверхности является важным фактором для сокращения времени схватывания и твердения бетона.
- С другой стороны, при охлаждении горячих оплавленных частиц образуются сферические частицы с преимущественно стеклообразной структурой. Частицы, полученные в более холодной части топки котла (и, следовательно, образованные не при максимально возможной температуре), как правило, имеют более неправильную форму из-за меньшего количества расплавленного материала.

В целом представляется очевидным, что при использовании золы с очень высокой удельной поверхностью реакционная способность частиц должна увеличиться. Менее очевидны способы достижения оптимальной площади удельной поверхности частиц золы с учетом не только ожидаемых технических

or ash blended concretes. It seems very obvious that the next stage is to try with both procedures simultaneously. A deep study of the physical and morphological properties of four fractions of sizeclassified coal fly ash was reported by Gerald L. Fisher et al. in 1978. Volume average diameters of the four size fractions were 2.2, 3.2, 6.3, and 20 μm, respectively.

Authors compared the size distributions of the four fractions with isokinetically collected samples. Density variations and results of three standard particle sizing techniques were discussed in terms of particle size and morphological properties. The most important conclusion extracted from this investigation was that relative abundances of the morphological particle types within each size cut appeared to be particle size dependent. In that connection, the authors found that the finest fraction was composed of 87% nonopaque solid spheres and 7.9% cenospheres in contrast to the coarsest fraction composed of 26% nonopaque solid spheres and 41% cenospheres. On the basis of morphological appearance, a coal fly ash morphogenesis scheme was developed by the authors (see **Fig. 6** from [29]).

результатов (высоких характеристик цемента или бетона), но и конкретных экономических показателей.

4 Механохимическая активация золы

Оба описанных выше метода активации золы показали, что применение любого из них (химического или механического) по отдельности может улучшить характеристики золы, смешанных цементов и/или бетонов с добавкой золы. Очевидно, что следующим этапом должно стать одновременное применение обоих методов. Исследование физических и морфологических свойств четырех фракций золы-уноса, классифицированных по размеру, было проведено Джеральдом Л. Фишером и др. в 1978 г [29]. Средний диаметр по объему в четырех отдельных фракциях составил 2,2; 3,2; 6,3 и 20 мкм соответственно.

Авторы сравнили распределение частиц по размеру в четырех фракциях золы с образцами, собранными изокинетическим методом. Результаты трех стандартных методик изучения распределения частиц

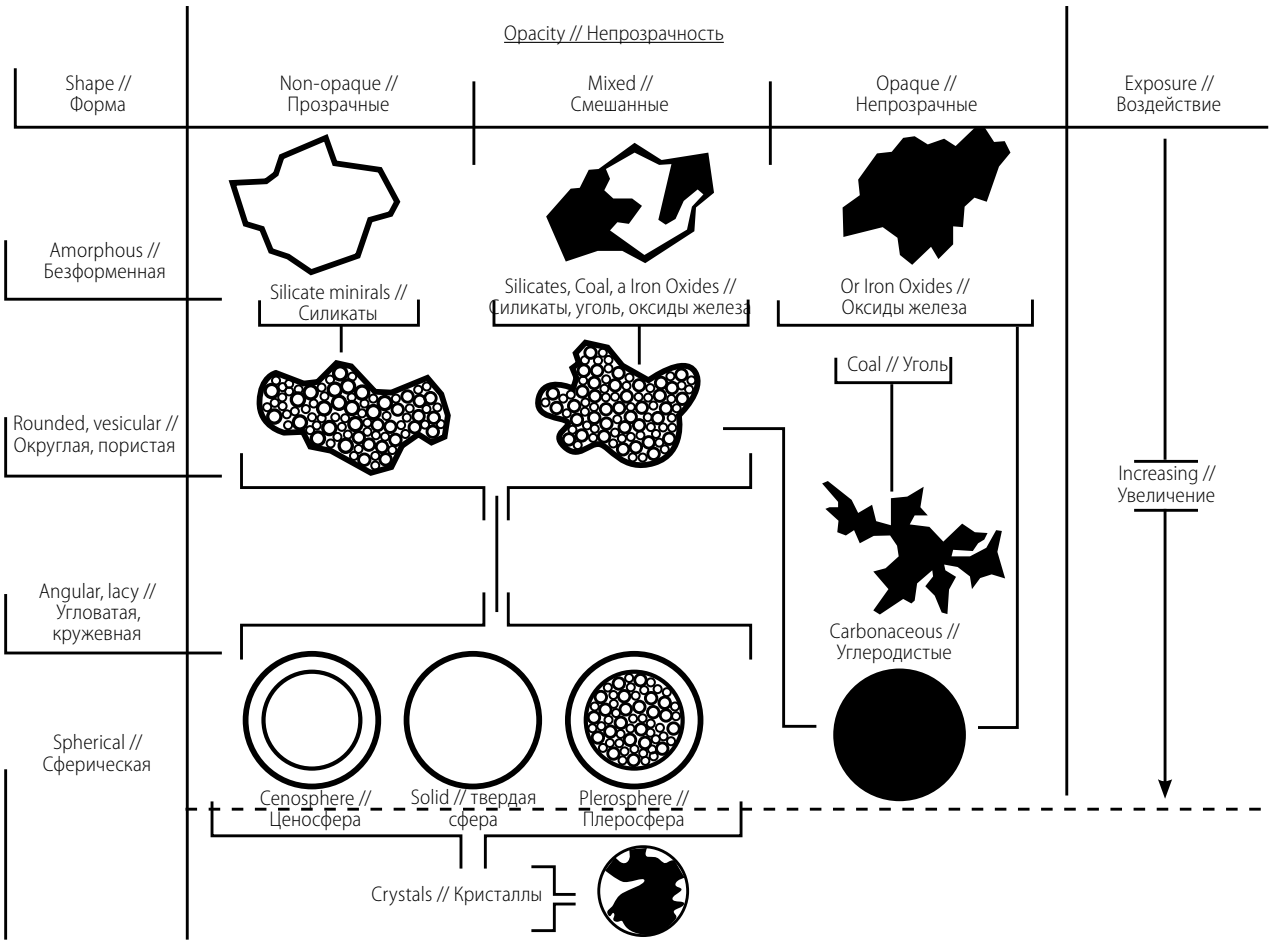


Fig. 6. Fly ash morphogenesis scheme illustrating probable relationship of opacity to particle composition, and relationship of particle shape to exposure in combustion chamber (Picture taken from [29])

Рис. 6. Схема формообразования золы-уноса, иллюстрирующая вероятную связь рентгеноконтрастности и состава частиц, а также соотношение формы частиц и времени нахождения в камере сгорания (схема из [29])

The authors of this paper developed the idea of the stimulation of reactivity of ashes just by making that all particles (solid spheres as well as cenospheres and plerospheres) could undergo a chemical reaction with chemicals (solid additives) in the moment that particles were submitted to the mechanical process of grinding.

The ultimate objective of this type of activation is to generate an optimal distribution of particles (solid spheres, cenospheres, plerospheres, etc.) with enough reticular defects in the surface (especially reactive points) and consequently capable to reproduce in practise the model described in **Fig. 4** just by putting in contact the ashes with water.

4.1 Hybrid Cements

Hybrid cements are complex cementitious blends basically made with traditional Clinker Portland cement (20–30%) and mecanochemically activated ash (65–75%). Reaction products of hybrid cements are intricate mixes of different gels (the type of product formed depends largely on the reaction conditions) [15].

In 2007 Palomo et al. [16] reported the results of research on hybrid cements containing 30% Portland cement clinker and 70% fly ash. Their characterization studies of the hardened matrices showed that in all cases the reaction products consisted of a mixture of amorphous gels *(C-S-H + N-A-S-H)*. Another remarkable finding of this authors was that the chemical activation of the ash at ambient temperatures is accelerated by the presence of Portland cement. It might be explained by the heat released during OPC hydration reaction.

Summing up, prior studies have shown that the coprecipitation of these two gels in hybrid cements is possible, although recent research has revealed that the two products do not develop separately, as two separate gels, but that they interact, undergoing structural and compositional change in the process [23].

Consequently, the compatibility of the two cementitious gels, *C-S-H/C-(A) — S-H* (the main reaction product of ordinary Portland cement hydration) and *N-A-S-H* (the main product of the chemical activation of aluminosilicate materials), may have important technological implications for future cementitious systems in which both products might be expected to precipitate.

Recent studies curried out for the same authors in mecanochemically activated "binders" (70% *FA* +30% *OPC* mixtures) at short and long term (28 and 365 days respectively) showed that the *C-S-H/N-A-S-H* mix of gels precipitating did not precipitate in a pure state, but rather that their composition was affected by the presence of dissolved species (see **Fig. 10**). After one year of hydration, unreacted ash and cement particles coexisted in the cementitious matrix with secondary phases such as carboalumintaes, along with a *(N, C) — A-S-H/C-A-S-H* gel mix with a tendency to form *C-A-S-H* gels.

по размеру были проанализированы с точки зрения размеров и морфологических свойств частиц. Наиболее важный вывод этого исследования таков, что относительное преобладание тех или иных морфологических характеристик зависит от размера частиц. В связи с этим авторы обнаружили, что самая мелкая фракция состояла из 87% нерентгеноконтрастных твердых сфер и 7,9% ценосфер, в отличие от самой грубой фракции, состоящей из 26% нерентгеноконтрастных твердых сфер и 41% ценосфер. На основе внешних морфологических характеристик авторами [29] была разработана схема формообразования угольной золы (см. **рис. 6**).

Авторы настоящей статьи разработали теорию повышения реакционной активности золы путем простого обеспечения условий для того, чтобы все частицы (твердые сферы, а также ценосферы и плеросферы) могли взаимодействовать с химическими твердыми добавками в процессе помола.

Конечной целью этого способа активации является обеспечение оптимального распределения частиц (твердых сфер, ценосфер, плеросфер и т. п.) с достаточным количеством сетчатых дефектов поверхности (особенно реакционно-активных центров) и, следовательно, способных на практике воспроизводить модель активации, представленную на **рис. 4,** путем обычного контакта золы с водой.

4.1 Гибридные цементы

Гибридные цементы — это сложные вяжущие вещества, состоящие преимущественно из традиционного клинкера на основе портландцемента (20–30%) и золы, активированной механохимическим способом (65–75%). Продукты реакции гибридных цементов представляют собой сложные смеси различных гелей (тип образующегося продукта в значительной степени зависит от условий реакции) [15].

В 2007 г. в работе [16] были представлены результаты исследования гибридных цементов, содержащих 30% клинкера и 70% золы-уноса. Исследования свойств затвердевших образцов показали, что во всех случаях продукты реакции состояли из смеси аморфных гелей *(C-S-H + N-A-S-H)*. Еще один важнейший вывод данного исследования заключается в том, что химическая активация золы при температуре окружающей среды ускоряется в присутствии портландцемента. Это можно объяснить тем, что в процессе реакции гидратации обычного портландцемента выделяется тепло.

Иными словами, предыдущие работы показали, что совместная кристаллизация этих двух гелей в гибридных цементах возможна, хотя в последних исследованиях было выявлено, что эти два продукта не образуются отдельно, как два различных геля, а взаимодействуют между собой и при этом подвержены структурным и композиционным изменениям [23].

Таким образом, совместимость двух цементных гелей *C-S-H/C-(A)-S-H* (основной продукт

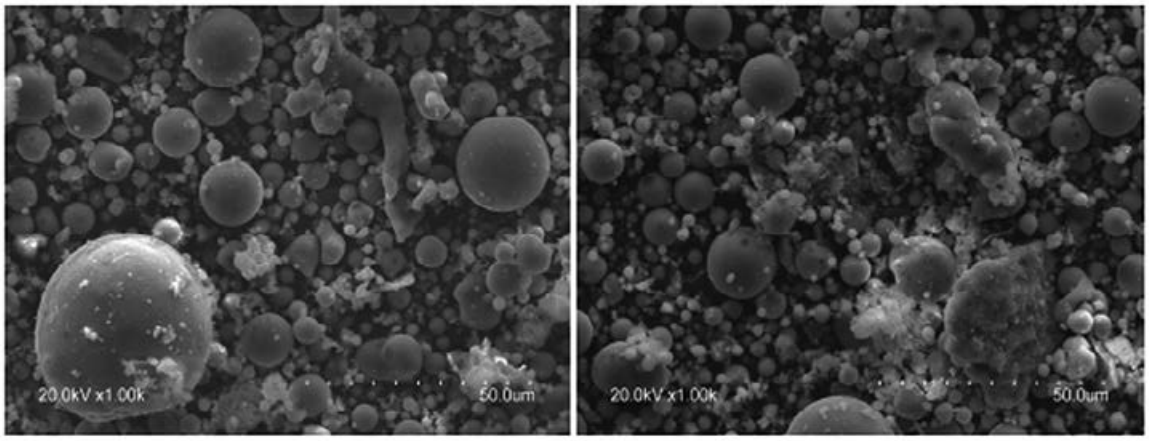


Fig. 7. Original ash (supplied by the Roxboro power plant)
Рис. 7. Исходная зола (проба предоставлена электростанцией Roxboro)

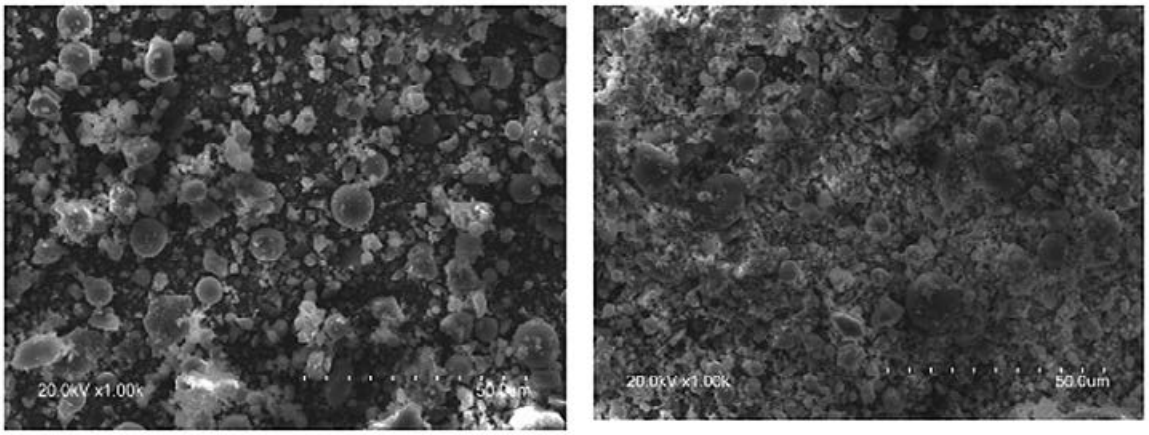


Fig. 8. Ash after grinding
Рис. 8. Зола после измельчения

The mechanical development of these cements can reach more than 20 MPa at 2 days and more than 50 MPa at 28 days; and setting times of 180 minutes for the initial and 250 minutes for the final.

4.2 Concrete with Ultra-Reactive Ash

Once explained the basic reasons of the great reactivity of the mechanochemically activated ashes it is also important to clarify that the use of Ultra Reactive Ashes (URA) to make concrete, has no any negative effect on concrete (no negative effects in the concrete making process and no negative effects in the durability of concrete).

As for the workability, fly ash has lower unit weight than Portland cement. Therefore, when the same volume of cement is replaced with fly ash (assuming the *w/c* ratio is constant), the amount of paste will increase. This higher volume of the paste provides more plasticity and cohesiveness to the concrete.

The spherical shape of fly ash particles serve as ball bearings in the mix and reduce the friction between the particles and between concrete and pumping line. Fly

реакции гидратации обычного портландцемента) и *N-A-S-H* (основной продукт химической активации алюмосиликатных материалов) — может иметь важное технологическое значение для перспективных вяжущих систем, при твердении которых можно ожидать образования обоих продуктов.

В последних исследованиях механохимически активированных вяжущих (70% *ЗУ* + 30% обычного портландцемента) в возрасе 28 и 365 суток те же авторы установили, что образование смеси гелей *C-S-H/N-A-S-H* в чистом виде не происходило, а на их состав влияют растворенные соединения (см. **рис. 10**). В процессе гидратации в течение года непрореагировавшие частицы золы и цемента сосуществовали в цементирующей матрице одновременно со вторичными фазами, такими как карбоалюминаты, а также гелевой смесью *(N, C)* — *A-S-H/C-A-S-H*, которая имела тенденцию к образованию гелей *C-A-S-H*.

Механическая прочность этих цементов может достигать более 20 МПа в возрасте двух суток и более чем 50 МПа в возрасте 28 суток. Время схватывания: 180 минут — начало и 250 минут— конец схватывания.

ash concrete is more cohesive and less prone to segregation and bleeding during pumping. Thus, pumping a fly ash concrete requires less energy and longer pumping is possible.

If additionally fly ash has previously been mechanochemically activated, this higher volume of paste will also provide a better packing of particles in the final hardened material.

All extra effects provided by the mechanochemical activation will have a very interesting and positive consequence in early mechanical strength development of concrete. We cannot forget that normal fly ash concrete (with not activated ash), in general, develops lower strength at early age than regular OPC concrete (with no ash at all in the concrete mixture).

In a study made at Madrid (by the authors of this paper) using a fly ash supplied by a North American power plant (Roxboro) we applied this concept of mechanochemical activation of ashes in order to prepare a new ash concrete.

Firstly, and with the objective of observing the effect of grinding on the morphology of the ash particles a SEM study was carried out. **Fig. 7** contains 2 pictures of the ash before grinding. In **Fig. 8** pictures correspond to the same ash sample but after grinding together with chemicals. Magnification of pictures is always the same in order not to generate confusión when valuing the grinding effect.

The grinder used in this study was a cylindrical steel ball mill with the diameter and depth of sixteen

4.2 Бетон на основе сверхреакционноспособной золы

После изучения основных причин сверхреакционной способности золы, прошедшей механохимическую активацию, важно также уточнить, что использование при производстве бетона СРЗ не оказывает отрицательного воздействия на свойства бетона (как на процесс его производства, так и на прочностные показатели бетона).

Что касается технологических показателей, зола-унос имеет меньший объемный вес, чем портландцемент. Поэтому при замене одного и того же объема цемента золой (при постоянном соотношении *В/Ц*), выход смеси увеличивается. Кроме того, эти показатели золы обеспечивают высокую пластичность и связность бетонной смеси.

Частицы золы сферической формы выступают в качестве шарикоподшипников в смеси и уменьшают трение между частицами и между бетонной смесью и насосной линией. Бетон с добавкой золы-уноса является более связным и менее склонным к расслоению и водовыведению во время перекачки. Таким образом, транспортировка бетонной смеси с добавкой золы требует меньше энергии и может осуществляться в течение более длительного времени.

Если, помимо этого, зола-унос ранее была подвергнута механохимической активации, добавка этой золы обеспечивает более равномерное распределение частиц вяжущего в конечном затвердевшем материале.

Fig. 9. Procedure of preparation and testing of concrete cubes (EN 12390–3 : 2003)
Рис. 9. Порядок формования и испытаний бетонных кубов (EN 12390–3 : 2003)

inches. The ball mill spun around a horizontal axis. The revolution rate, weight of balls, and fly ash load for each grinding time was arbitrarily selected and kept constant throughout the entire study.

Secondly we established a procedure for the preparation of concrete samples with both ashes (original ash and mechanochemically activated ash).

The main concrete characteristics were previously defined like it is done in many concrete plants (ready mix concrete) all around the world:

- Plastic Slump (Abrams cone) → 3–4 cm;
- Compressive strength at 28 days → 20–30 MPa.

Concrete composition:

- Sand/grave/binder = ~3/3.5/1;
- Water/binder = ~0.52 (sometimes we had to modify this ratio in order to obtain the required slump).

The procedure of preporation of the concrete samples (15 × 15 × 15 cm^3) can be observed in **Fig 9**. Mechanical strengths were determined in a testing device SUPEZCAR 150T as described in the European standard UNEEN 12390–3 : 2003.

By observing the results plotted at **Fig. 10** we rapidly discover that mechanical strength development of concrete cubes at 3 days and 28 days is very relevant. Even with levels of replacement of 75% of OPC by URA, the concrete cubes (at room temperature) can develope nearly 10 MPa after 3 days and between 20–30 MPa after 28 days.

Conclusions

Mechanochemical activation of ashes can become a very serious alternative for electricity companies for the massive utilization of ashes in cement and/or concrete.

This procedure has very interesting advantages:

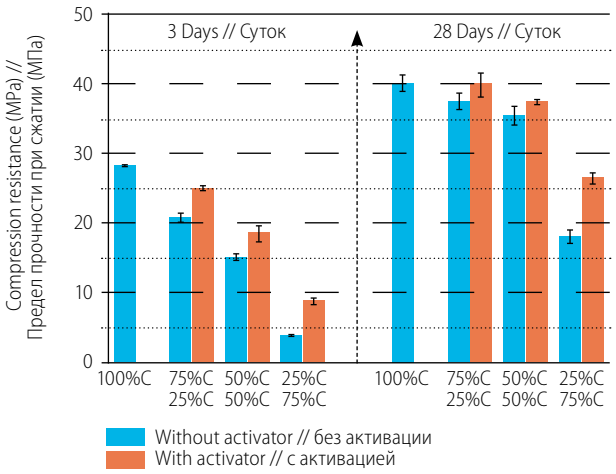
- It is economically profitable;
- It is environmentally friendly;
- It helps to improve the performance of concrete.

Acknowledgements

The authors wish to thank the Organizers of XVI International Construction Forum (Moscow 2–4 December 2014) for the kind invitation to participate in such an interesting event.

The references/ / Литература

1. *Olivier J.* Trends in global CO_2 emissions, 2012 report. PBL the Netherlands Environmental Assessment Agengy, 2012.



**Light blue bars correspond to the different concrete samples prepared with the original ash (no previous activation of the ash). And red barrs correspond to the same concrete samples (same level of replacement of Ordinary Portland Cement) but with Ultra Reactive Ash. // Столбики голубого цвета соответствуют образцам бетона, изготовленных с добавкой исходной золы (без предварительной активации). Столбики красного цвета соответствуют аналогичным образцам бетона с замещением обычного портландцемента, но с добавлением СРЗ.*

Fig. 10. Mechanical strength evolution of concretes with different levels of replacement "OPC-UltraReactiveAsh" (mechanochemical activated ash).

Рис. 10. Рост механической прочности бетона при различных уровнях замещения обычного портландцемента сверхреакционноспособной золой

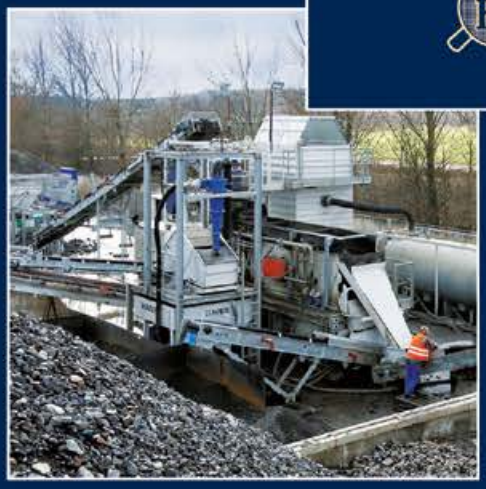
Все дополнительные эффекты механохимической активации имеют положительные результаты, которые важны для обеспечения ранней механической прочности бетона. Нельзя забывать о том, что обычный бетон с добавкой неактивированной золы в целом имеет меньшую раннюю прочность, чем бетон на основе обычного портландцемента без добавки золы в бетонной смеси.

В исследовании, проведенном авторами настоящей статьи в Мадриде с использованием золы-уноса, предоставленной электростанцией из Северной Америки (Roxboro), была применена концепция механохимической активации золы для создания нового состава бетона с добавкой золы.

Во-первых, с целью изучения влияния измельчения на морфологию частиц золы было проведено исследование с помощью сканирующего электронного микроскопа. На **рис. 7** представлена фотография пробы золы до измельчения. На **рис. 8** изображения соответствуют одному и тому же образцу золы, но после измельчения совместно с химическими добавками. Увеличение изображений везде одинаковое во избежание ошибок при оценке влияния измельчения.

Оборудование для измельчения, использованное при исследовании, — цилиндрическая стальная шаровая мельница диаметром и шириной шестнадцать дюймов, которая вращается вокруг горизонтальной оси. Скорость вращения, вес шаров и загрузка золы-уноса для каждого временного интервала измельчения

HAVER & BOECKER



HAVER & BOECKER Russia, Москва
Тел/Факс 007 (495) 783 34 48 • E-mail: m.maslova@haverrussia.ru • www.haverrussia.ru

2. *Müller N., Harnisch J.* How to turn around the trend of cement related emissions in the developing world. A report prepared for the WWF Lafarge conservation partnership, WWF international Gland Switzerland // Ecofys Germany GmBH. NürnbergGermany. 2013. URL: www.panda.org/climatesavers

3. *Benhelal E., Zahedi G., Shamsae I. E.* Global strategies and potentials to curb CO_2 emissions in cement industry // Review Article, J. of Cleaner Production. 2013. Vol. 51. N 15. P. 142–161.

4. *Gartner E.* Industrially interesting approaches to "low-CO_2" cements // Cem. and Concr. Res. 34. 2004. N 9. P. 1489–1498.

5. *Worrell E., Martin N., Price L.* Potentials for energy efficiency improvement in the US cement industry // Energy. 2000. N 25. P. 1189–1214.

6. *Habert G., Billard C., Rossi P., Chen C., Roussel N.* Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives // Cem. Concr. Res. 2010. N 40. P. 820–826.

7. *Schneider M., Romer M., Tschudin M., Bolio H.* Sustainable cement production — present and future // Cem. Concr. Res. 2011. N 41. P. 642–650.

8. *Duran-Herrera A., Juarez C. A., Valdez P.* Evaluation of sustainable highvolume fly ash concretes // Cem. Concr. Comp. 2011. N 33 (1). P. 39–45.

9. *Taylor H. F. W.* Cement Chemistry. London: Thomas Telford Publishing, Second Edition, 1997.

10. *Peter C., Hewlett L.* Chemistry of Cement and Concrete. Fourth Edition.

11. *Lothenbach B., Scrivener K., Hooton R. D.* Supplementary cementitious materials // Cem. and Concr. Res. 2011. N 41. P. 1244–1256.

12. *De Weerdt K., Kjellsen K., Sellevold E.* Synergy between fly ash and limestone powder in ternary cements // Cem. Concr. Comp; 33. 2011. N 1. P. 30–38.

13. *Martinez-Ramirez S., Blanco-Valera M. T.* Thermodinamically stable phases in the *CaO-SiO_2-Al_2O_3-$CaSO_4$-H_2O* closed system at 25 degrees C. Application to cementitious systems // Materiales De Construccion. 2009. Vol. 59. N 294. P. 31–39.

14. *Torrens-Martin D., Fernandez-Carrasco L., Blanco-Valera M. T.* Conduction calorimetric studies of ternary binders based on Portland cement, calcium aluminate cement and calcium sulphate // J. Of Thermal Analysis And Calorimetry. 2013. Vol. 114. N 2. P. 799–807.

15. *Caijun Shi, Fernández Jiménez A., Palomo A.* New cements for the 21st century: The pursuit of an

выбирались произвольным образом и оставалось постоянным весь период исследования.

В процессе работы был принят определенный порядок подготовки образцов бетона с двумя видами золы (исходной и механохимически активированной).

Основные характеристики бетона были определены заранее таким же образом, как это делается на многих бетонных заводах (производителях товарного бетона) во всем мире:

- подвижность (осадка конуса Абрамса) → 3–4 см;
- прочность при сжатии через 28 дней → 20–30 МПа.

Состав бетона:

- песок/гравий/вяжущее = ~3/3,5/1;
- вода/вяжущее = ~0,52 (иногда в это соотношение приходилось вносить изменения для достижения необходимой подвижности).

Порядок подготовки образцов бетона ($15 \times 15 \times 15$ см^3) показан на **рис. 9**. Механическая прочность определялась с помощью механического пресса SUPEZCAR 150T в соответствии с европейским стандартом UNEEN 12390–3: 2003.

Анализ полученных результатов (**рис. 10**) показал, что увеличение механической прочности бетона в возрасте 3 и 28 суток достаточно существенно. Даже при уровне замещения обычного портландцемента на цемент с добавкой СРЗ в количестве 75%, бетонные кубы при обычной комнатной температуре имели прочность около 10 МПа через 3 суток и от 20 до 30 МПа — через 28 суток.

Выводы

Механохимическая активация золы может заинтересовать производителей электрической энергии с точки зрения перспектив по масштабному использованию собственных побочных продуктов в виде золошлаков в производстве цемента и/или бетона.

Решение этой комплексной задачи имеет ряд важных преимуществ:

- она экономически выгодна;
- она экологически безопасна;
- она способствует улучшению параметров цемента и бетона.

Благодарность

Авторы благодарят организаторов XVI Международного строительного форума (Москва, 2–4 декабря 2014 г.) за приглашение участвовать в столь интересном мероприятии.

alternative to Portland cement // Cement and Concrete Research. 2011. N 41. P. 750–763.

16. *Palomo A., Fernández-Jiménez A., Kovalchuk G.* OPC-Fly Ash Cementitious System: Study of the Gel Binders Produced during Alkaline Hydration // Materials Science. 2007. N 42. P. 2958–2966.

17. *Christina K. Yip, Grant C. Lukey.* Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation // Cem. Concr. 2008. Vol. 38. N 4. P. 554–564.

18. *García-Lodeiro I., Fernández-Jiménez A., Palomo A.* Effect of Calcium additions on *N-A-S-H* cementitious gels J. Am // Ceram Soc. 2010. N 93. P. 1934–1940.

19. *Garcia-Lodeiro I., Fernandez-Jimenez A., Palomo A.* Effect on fresh *C-S-H* gels of the simultaneous addition of alkali and aluminium // Cem., Concr. Res. 2010. Vol. 40. N 1. P. 27–32.

20. *Garcia-Lodeiro I., A. Palomo, A. Fernández-Jiménez A.* Compatibility studies between *N-A-S-H* and *C-A-S-H* gels. Study in the ternary diagram Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O // Cement and Concrete Research. 2011. N 41. P. 923–931.

21. *Fernández-Jiménez A., Zibouche F., Boudissa N.* Metakaolin-Slag-Clinker Blends. The Role of Na^+ or K^+ as alkaline activators of theses ternary blends // Journal of American ceramic society. Vol. 96. N 6. P. 1991–1998.

22. *Arbin K., Palomo A., Fernández-Jiménez A.* Alkali-activated blends of calcium aluminate cement and slag // Diatomite Ceramics International. 2013. Vol. 39. N 8. P. 9237–9245.

23. *Garcia-Lodeiro I., Fernández-Jiménez A., Palomo A.* Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash-Portland cement blends // Cement and Concrete Research. 2013. N 52. P. 112–122.

24. *Glukhovsky V.* Ancient, Modern and Future Concretes, First Inter. Conf. Alkaline Cements and Concretes. 1994. Vol. 1. P. 1–8.

25. *Iler R. K.* The Chemistry of silica. New York: Ed. Wiley, 1979.

26. *García-Lodeiro I., Maltseva O., Palomo A.* Hybrid alkaline cements: Part I. Fundamentals. Romanian Journal of Materials. 2012. Vol. 42. N 4. P. 330–335.

27. *Palomo A., Grutzeck M. W., Blanco M. T.* Alkali-activated fly ashes // A cement for the future Cement and Concrete Research. 1999. Vol. 29. N 8. P. 1323–1329.

28. *Fernandez-Jimenez A., Palomo A., Criado M.* Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model // Cement And Concrete Research. 2005. Vol. 35. N 6. P. 1204–1209.

29. *Gerald L., Fisher et al.* Environ // Sci. & Tech. 1978. Vol. 12. N 4.

АО «Омиа Алгол Рус» — совместное предприятие Omya и Algol Chemicals

Преимущества сотрудничества с АО «Омиа Алгол Рус»:

- Поставки импортных и отечественных минеральных наполнителей от мирового лидера в их производстве — компании Omya
- Поставки широкого спектра функциональных химических добавок
- Хорошо развитая структура логистики (мультимодальные перевозки, склады в Москве, Санкт-Петербурге, Екатеринбурге, Новосибирске и Ростове-на-Дону)
- Всесторонняя техническая поддержка

Номенклатура продуктов для производства сухих строительных смесей:

- Минеральные наполнители: Omyacarb®
- Мраморные гранулы: Carolith®
- Эфиры целлюлозы: Celopro®, Novacel®
- Реологические добавки: Cimsil®, Pangel®, Berkbent®
- Пластификаторы: Ethacryl®
- Пуццолановая добавка: Burgess Optipozz®
- Целлюлозные волокна: Celofiber®

ОМУА ALGOL

Адрес: 115035, г. Москва, Овчинниковская набережная, д. 20, стр. 2.
Телефон: +7 (495) 786 63 30

Trofimov B. Y., Dr.Eng. Sc., Professor, South Urals State University, Chelyabinsk, Russia

THE BASICS OF RAISING THE FREEZE-THAW RESISTANCE OF HEAVY CONCRETE

Трофимов Б.Я., д-р техн. наук, проф., Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

ОСНОВЫ ПОВЫШЕНИЯ МОРОЗОСТОЙКОСТИ ТЯЖЕЛОГО БЕТОНА

Abstract

The destruction of cement stone at cyclic freezing is due to ice formation, change of hydrated phase structure, and leaching of Portlandite. The freeze-thaw resistance of concrete in water solutions of deicer depends on porosity parameters and on stability of the cement stone structure. The latter is provided by predominance of gel-like calcium hydrosilicates and a limited content of Portlandite.

Key words: *hydrated phases of cement stone; structure and frost salt resistance.*

First research of freeze-thaw resistance of stone materials and concrete dates back to the 19th century, when in 1885 the reason for quick destruction of road concrete was found, which was pore water freezing with volume increase that caused stresses in the material. In 1886, N. A. Belelyubsky, a St. Petersburg professor, designed a method for testing the freeze-thaw resistance of stone materials, which consisted of multiple freezing of water-saturated samples followed by their thawing in water. This method is still used in many countries of the world. In 1945, T. S. Powers proposed an algorithm of concrete destruction after cyclic freezing, according to which ice crystals are formed in concrete macrocapillaries with volume increase, which cause hydraulic pressure of unfrozen water in microcapillaries. In the case of slow concrete freezing, ice crystal growth in large capillaries is possible with appearance of crystallization pressure.

In most studies of the concrete destruction algorithm, the main durability factor is considered to be the presence of open capillary pores that are filled easily with a liquid phase that becomes ice when frozen with volume increase. That results in a stressed condition of concrete and stress concentration in areas of structural defects, which causes local damaging, namely, formation and development of cracks with growth of residual expansion deformations. Therefore, for reducing freeze failure it is recommended to reduce open porosity (reducing the *w/c* ratio at optimal conditions of concrete mix compaction and concrete hardening) and air entrainment to provide spare porosity where part of pore water will be pressed out, which reduces hydraulic pressure. Practice has shown that air entrainment provides for a

Аннотация

Разрушение цементного камня при циклическом замораживании вызвано не только льдообразованием, но и изменением структуры гидратных фаз, а также выщелачиванием портландита. Морозостойкость бетона в водных растворах антиобледенителя зависит от параметров пористости, а также от стабильности структуры цементного камня. Последняя обеспечивается преобладанием гелеобразных гидросиликатов кальция и ограниченным содержанием портландита.

Ключевые слова: *гидратные фазы цементного камня; структура и морозосолестойкость.*

Изучение морозостойкости каменных материалов и бетона началось в XIX в.: в 1885 г. была выявлена причина быстрого разрушения дорожного бетона — переход поровой воды в лед с увеличением объема, что вызывает возникновение напряжений в материале. В 1886 г. петербургским профессором Н. А. Белелюбским была разработана методика испытания морозостойкости каменных материалов, заключающаяся в многократном замораживании водонасыщенных образцов с последующим оттаиванием в воде. Эта методика используется во многих странах мира. В 1945 г. Т. С. Пауэрсом был предложен механизм разрушения бетона при циклическом замораживании, согласно которому в макрокапиллярах бетона образуются кристаллы льда с увеличением объема, вызывающие возникновение гидравлического давления незамерзшей воды в микрокапиллярах. При медленном промерзании бетона возможен рост кристаллов льда в крупных капиллярах с возникновением кристаллизационного давления.

В большинстве случаев при исследованиях механизма разрушения бетона основным фактором стойкости является наличие открытых капиллярных пор, легко заполняемых жидкой фазой, переходящей при замораживании в лед с увеличением объема. Это приводит к формированию напряженного состояния бетона, в местах дефектов структуры происходит концентрация напряжения, вызывающая локальные повреждения — образование

Table 1. Properties of sulfate-resistance Portland cement from the Volsky Plant
Таблица 1. Свойства сульфатостойкого портландцемента Вольского завода

Estimated mineralogical composition, % // Расчетный минералогический состав, %				Consistency, % // Нормальная густота, %	Setting time, hours–mins // Сроки схватывания, час–мин		Fineness // Тонкость помола		Strength after 28 days, MPa // Прочность через 28 сут, МПа	
C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF		beginning // начало	end // конец	Passage through sieve 008, % // Проход через сито 008, %	$S_{уд}$, cm^2/g // $S_{уд}$, $см^2/г$	$R_{flexure}$ // $R_{изг}$	$R_{pressure}$ // $R_{сж}$
48,8	28,9	4,9	14,4	24,6	2–40	3–50	92,5	2520	5,56	43,8

stable increase of the freeze-thaw resistance of concrete. However, some researchers believe that the role of air entrainment is reduced radically at low *w/c* ratios [1]. For raising concrete durability, it has been recommended to introduce dampening admixtures, which can relax the appearing stresses [2].

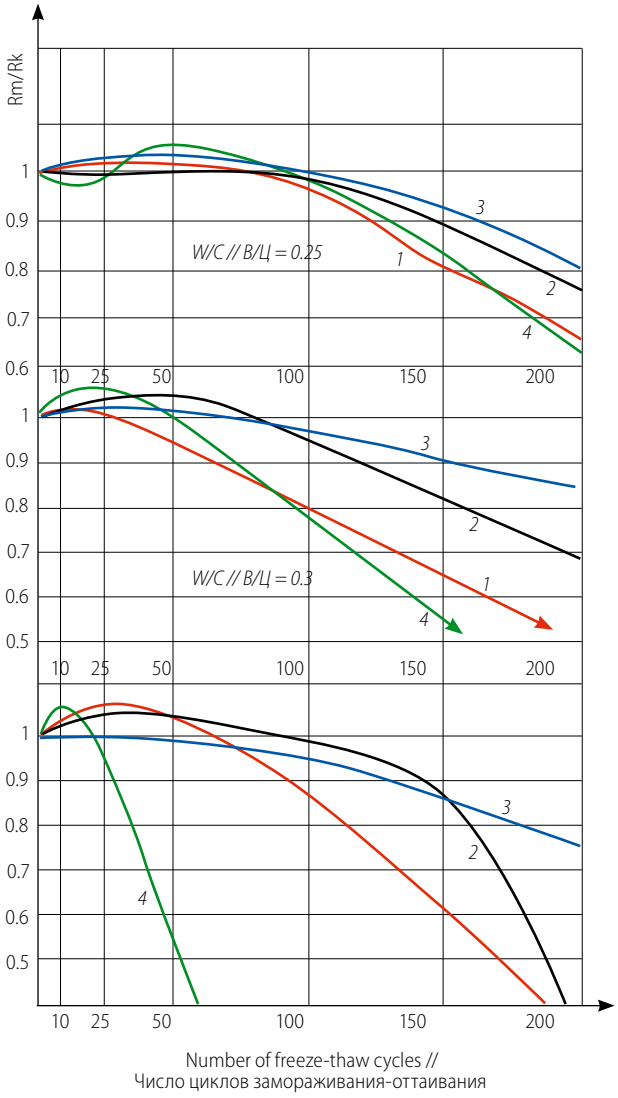


Fig. 1. Change of relative strength of cement stone:
1 — no admixtures; *2* — 0.2% lignosulphonate ; *3* — 0.1% air-entraining agent; *4* — 0.15% naphthenic soap

Рис. 1. Изменение относительной прочности цементного камня: *1* — без добавок; *2* — 0,2% ЛСТ; *3* — 0,1% ОДП; *4* — 0,15% мылонафта

и развитие трещин с ростом остаточных деформаций расширения. Поэтому для снижения морозной деструкции рекомендуется снижение открытой пористости (снижение *В/Ц* при оптимальных условиях уплотнения бетонной смеси и твердения бетона) и воздухововлечение для обеспечения резервной пористости, в которую отжимается часть поровой воды, вследствие чего снижается гидравлическое давление. Как показывает практика, воздухововлечение стабильно обеспечивает повышение морозостойкости бетона. Однако некоторые исследователи считают, что при низких *В/Ц* роль воздухововлечения резко снижается [1]. Для повышения стойкости бетона рекомендуется вводить демпфирующие добавки, позволяющие релаксировать возникающие напряжения [2].

При использовании заполнителей высокого качества морозостойкость тяжелого бетона зависит от показателей структуры и пористости цементного камня, однако исследований по морозостойкости цементного камня сравнительно мало и способы регулирования этого параметра недостаточно исследованы.

Для выявления влияния циклического замораживания на некоторые свойства цементного камня нами проводились экспериментальные исследования с использованием сульфатостойкого портландцемента (**табл. 1**).

Из цементного теста с *В/Ц* = 0,25; 0,3; 0,35 изготавливались образцы — кубики с ребром 20 мм без добавок и с добавками 0,2% пластификатора (ЛСТ), 0,15% гидрофобизатора и 0,1% воздухововлекающего компонента (ОДП) от массы цемента в пересчете на сухое вещество. Образцы твердели 1 сутки в формах под влажной тканью и 27 суток в водопроводной воде при температуре 18–20 °С. Половина образцов от общего количества подвергалась циклическому воздействию: 4 часа — замораживание на воздухе при –15 °С и 4 часа — оттаивание в воде при 18–20 °С, вторая половина образцов (контрольные) хранилась в воде при 18–20 °С. Одновременно проводили испытания на сжатие замораживаемых *(Rм)* и контрольных (Rк) образцов, результаты испытаний приведены на **рис. 1**.

When high quality fillers are used, the freeze-thaw resistance of heavy concrete will depend on the structure and porosity indicators of the cement stone; however, studies of freeze-thaw resistance of cement stone are relatively scarce, and methods for regulating these parameters have not been researched enough.

In order to find the impact of cyclic freezing on some properties of cement stone, we have done experimental research with the use of sulfate-resistance Portland cement (see **Table 1**).

From cement paste with *w/c* ratios of 0.25, 0.3, and 0.35, cube samples were made with 20 mm rib without admixtures and with addition of 0.2% plasticizer (lignosulphonate technical), 0.15% water-repelling agent, and 0.1% air entraining component of the cement weight on dry basis. The samples were hardened for one day in molds under moist cloth and 27 days in tap water at a temperature of 18–20 °C. Half of all the samples were exposed to cyclic impact, namely, four hours of open air freezing at –15 °C and four hours of thawing in water at 18–20 °C, while the second half of the samples (control samples) were kept in water at 18–20 °C. Compression tests were done simultaneously for the frozen *(Rм)* and control *(Rк)* samples, and the test results are shown in **Fig. 1**.

All the samples that had been exposed to cyclic freezing demonstrated more intensive strength increase up to 20–100 cycles as compared to the control samples. Further increase of the number of cyclic freezes (over 100 at the *w/c* ratio of 0.25 and over 20–80 at the *w/c* ratio of 0.3 and 0.35) caused an increase of the cement stone strength. The failure speed increased with increase of the starting *w/c* ratio. The freeze-thaw resistance of cement stone increased the most under the effect of the air entraining admixture, while the plasticizer (lignosulphonate) also contributed to freeze-thaw resistance increase but not as much as air entraining admixture. The water-repelling agent (naphthenic soap) did not raise the freeze-thaw resistance of cement stone, especially at the *w/c* ratio of 0.35.

For finding the reason of cement stone destruction, we found the ice content, namely, the ratio of the ice weight to the weight of water that is evaporated at 105 °C and absorbed by the samples at water saturation when discharged. The ice weight after freezing at temperatures of –5, –15, –30 °C for eight hours was determined using the dilatometric and calorimetric methods. The error of ice amount measurement with the dilatometric method did not exceed 4.5%, and the calorimetric method, 3.3%. The tests showed that no ice had formed in any of the samples at any of the tried temperatures regardless of the *w/c* ratio. Cement stone with admixtures did not contain a sufficient amount of ice, which could be recorded in experiment, either.

Measurement of the ice weight at freezing temperatures of –5, –15 °C showed that in cement stone with the starting *w/c* of 0.4, 0.45, and 0.5 after 28 days of water hardening, no noticeable amount of ice had formed, and it was only at a cooling temperature of –30 °C that a small part of water had frozen (**Table 2**).

Для всех образцов, подвергавшихся циклическому замораживанию, отмечается более интенсивный рост прочности до 20–100 циклов по сравнению с контрольными образцами. Последующее увеличение числа циклических замораживаний (более 100 при *В/Ц* = 0,25 и более 20–80 при *В/Ц* = 0,3 и 0,35) вызывает снижение прочности цементного камня. Скорость разрушения увеличивается с возрастанием исходного *В/Ц*. В наибольшей степени увеличивается морозостойкость цементного камня под влиянием воздухововлекающей добавки (ОДП); пластифицирующая добавка (ЛСТ) также способствует повышению морозостойкости, но в меньшей степени, чем ОДП. Гидрофобизирующая добавка мылонафта не повышает морозостойкости цементного камня, особенно при *В/Ц* = 0,35.

Для выявления причины разрушения цементного камня определялась льдистость — отношение массы льда к массе испаряемой при 105 °C воды, поглощенной образцами при водонасыщении под разряжением. Масса льда после замораживания при температурах –5, –15, –30 °C в течение 8 часов определялась дилатометрическим и калориметрическим методами. Погрешность определения количества льда дилатометрическим методом не превышала 4,5%, калориметрическим — 3,3%. Испытания показали, что во всех образцах при всех опробованных температурах замораживания независимо от *В/Ц* лед не образуется. Цементный камень с добавками также не содержит достаточного количества льда, которое могло бы быть зафиксировано экспериментально.

Определения массы льда при температурах замораживания –5, –15 °C выявили, что в цементном камне с исходными *В/Ц* 0,4; 0,45; 0,5 после 28 суток водного твердения не образуется заметного количества льда, и только при температуре охлаждения –30 °C происходит замерзание небольшой части воды (**табл. 2**).

Таким образом, несмотря на отсутствие льда при первом замораживании в образцах цементного камня, они интенсивно разрушаются даже при самых низких водоцементных отношениях.

Характер изменения льдистости цементного камня исследовался также на образцах нормального и тепловлажностного твердения из портландцемента и шлакопортландцемента. На основании этих исследований можно сделать следующие выводы:

1. Снижение водоцементного отношения при изготовлении образцов цементного камня и повышение температуры замораживания приводят к уменьшению льдистости цементного камня. Особенно интенсивно уменьшается льдистость понижением водоцементного отношения — даже при низких температурах замораживания (–52 °C) не вся испаряемая при 105 °C из цементного камня вода переходит в лед.

Table 2. Ice content in cement stone samples after curing for eight hours at –30 °C
Таблица 2. Льдистость образцов цементного камня, выдержанных 8 часов при –30 °C

w/c // В/Ц	Ice content in cement stone, % // Льдистость, %, цементного камня			
	No admixtures // Без добавок	0.2% lignosulphonate // 0,2% ЛСТ	0.1% air-entraining agent // 0,1% ОДП	0.15% naphthenic soap // С 0,15% мылонафта
0,4	2,39	1,98	1,76	2,02
0,45	5,61	4,36	4,48	5,16
0,5	8,48	7,12	7,01	7,99

Therefore, despite the absence of ice in cement stone samples at first freezing, they break intensively even at the lowest water-cement ratios.

The nature of change of ice content in cement stone was also examined on samples with normal and steam hardening made from Portland cement and slag Portland cement. The following conclusions can be made based on this research:

1. Change of the water-cement ratio at production of cement stone samples and increase of the freezing temperature cause a decrease of the ice content in cement stone. The ice content can be decreased especially intensively by lowering the water-cement ratios, as even at low freezing temperatures (–52 °C) some of the water that is evaporated from cement stone at 105 °C will not become ice.

2. Increase of the number of cyclic freezes of cement stone causes a decrease of the ice content, especially if the ice content is determined at lowered temperatures. With a growing number of freeze-thaw cycles, the sizes of cement stone pores will increase primarily due to the transition of micropores to macropores. Even if the ice content in cement stone was equal to zero before the cyclic freezing (i. e., the pore size did not exceed 2 nm), after 50 cycles ice would be found in such stone even at the freezing temperature of –4 °C. Therefore, by that time pores bigger than 6.36 nm would already appear.

3. Steam curing increases the ice content in cement stone as its structure becomes more “rough”. The correlation for slag Portland cement stone is just the opposite with a lower ice content in steam-cured samples as compared to water-hardened samples, which is due to the fact that steam curing induces a greater hydraulic activity in slag Portland cement. That increases the hydration grade and the amount of hydration products that fill macrocapillary pores.

4. A comparison of two cement varieties shows that Portland cement can be used more efficiently for structures that harden without heat treatment, as it contributes to a highly dispersed structure with low values of macrocapillary and ice content. Slag Portland cement stone has higher density in the conditions of steam curing due to interaction of Portlandite and slag glass. Slag Portland cement is

2. Увеличение числа циклических замораживаний цементного камня вызывает рост льдосодержания, особенно при пониженных температурах определения льдистости. С увеличением числа циклов замораживания и оттаивания размеры пор цементного камня увеличиваются главным образом вследствие перехода микропор в разряд макропор. Даже если в цементном камне перед циклическим замораживанием льдистость равнялась нулю (то есть размер пор не более 2 нм), то через 50 циклов в таком камне фиксировалось наличие льда даже при температуре замораживания –4 °C. Следовательно, к этому моменту уже появляются поры, имеющие размер более 6,36 нм.

3. Тепловлажностная обработка вызывает увеличение льдистости портландцементного камня вследствие «огрубления» его структуры. Для шлакопортландцементного камня отмечается обратная зависимость — снижение льдистости для пропаренных образцов по сравнению с образцами водного твердения, что является следствием возбуждения большей гидравлической активности шлакопортландцемента при тепловлажностной обработке. Это способствует увеличению степени гидратации и количества продуктов гидратации, заполняющих макрокапиллярные поры.

4. Сравнение двух разновидностей цемента показывает, что портландцемент более эффективно использовать для изготовления конструкций, твердеющих без тепловой обработки, — это способствует формированию мелкодисперсной структуры с низкими значениями макрокапиллярной пористости и льдистости. Шлакопортландцементный камень характеризуется повышенной плотностью в условиях тепловлажностной обработки вследствие взаимодействия портландита со шлаковым стеклом. Поэтому шлакопортландцемент более предпочтителен для сборных и монолитных железобетонных изделий и конструкций, подвергаемых тепловлажностной обработке.

Для оценки влияния структурных особенностей цементного камня на его морозостойкость испытывались образцы песчаного бетона (*В/Ц* = 0,4,

Table 3. The effect of hardening conditions on the freeze-thaw resistance and porosity of sand concrete
Таблица 3. Влияние условий твердения на морозостойкость и пористость песчаного бетона

Hardening conditions and time // Условия и длительность твердения	Open capillary porosity, % // Открытая кап. пористость, %	Ice content at –18 °C, % // Льдистость при –18 °C, %	Number of cycles at –50 °C // Число циклов при –50 °C	Open capillary porosity after the cycles // Открытая кап. пористость после циклов				
				5	10	20	30	40
Normal hardening, 28 days // Норм. тверд. 28 сут	11,2	9	57	10,7 10,9	10,6 —	11,0 10,9	11,4 10,7	11,5 10,6
T4 + 7 days of n. h. // *T4* + 7 сут н. т.	11,4	31	24	—		—	—	—
T6 + 7 days of n. h. // *T6* + 7 сут н. т.	10,8	42	37	—	—	—	—	—
T8 + 7 days of n. h. // *T8* + 7 сут н. т.	10,9	29	43	11,5 11,0	11,5 —	11,9 11,0	12,0 10,5	12,4 10,2
T10 + 7 days of n. h. // *T10* + 7 сут н. т.	10,9	34	38		—	—	—	—
A0 + 7 days of n. h. // *A0* + 7 сут н. т.	9,9	52	6	—	—	—	—	—
A3 + 7 days of n. h. // *A3* + 7 сут н. т.	9,9	43	10	10 9,7	11,3 9,7	—	—	—
A6 + 7 days of n. h. // *A6* + 7 сут н. т.	10,3	56	4	—	—	—	—	—

therefore more preferable for precast and cast-in-situ reinforced concrete products and structures, which are exposed to steam curing.

For evaluation of the influence of structural features of cement stone on its freeze-thaw resistance, samples of sand concrete were tested ($w/c = 0.4$, s/c = 2) shaped as 40 × 40 × 160 mm bars or cubes with 100 mm edge. The samples were made with sulfate-resistant Portland cement and Quartz sand from the Fyodorovsky basin with 2.69 fineness modulus. Part of the samples were hardened in a normal hardening chamber, another part was steamed according to the patterns T4: 4 + 4 + 4 + 8, T6: 4 + 4 + 6 + 2, T8: 4 + 4 + 8 + 2, and T10: 4 + 4 + 10 + 2 with a temperature of isothermal curing of 80 °C, and another part of the samples was exposed to autoclave treatment according to the patterns A0: 4 + 5 + 0 + 2, A3: 4 + 5 + 3 + 2, A6: 4 + 5 + 6 + 2 at a maximum water steam pressure in the autoclave of 0.8 MPa and the temperature of isothermal curing of 165 °C.

The freeze-thaw resistance of sand concrete (**Table 3**), which hardened before cyclic freezing in various conditions, changed by more than 14 times while open capillary porosity changed insignificantly and the ice content changed by six times. Therefore, it is not just the porosity nature but also the condition and stability of hydrated phases of cement stone, which determine the type of structural links, that affect the resistance of concrete to cyclic freezing in water-saturated condition.

High freeze-thaw resistance of normal hardening concrete samples with high open capillary porosity indicates quite a significant impact of the structural features of hydrated phases of cement stone on concrete durability. The ice content in such concrete is minimal, therefore, hydrated phases are mainly represented by a gel structural component with micropores, the water in which does not freeze at –18 °C, i. e. the size of such microcapillaries does not exceed 2 нм and they relate to gel pores.

Sand concrete steaming reduces freeze-thaw resistance by increasing the volume of the part of open capillary pores where ice is formed at –18 °C, which is due

П/Ц = 2) в форме балочек 40 × 40 × 160 мм или кубов с ребром 100 мм. Образцы изготавливались на сульфатостойком портландцементе и кварцевом песке Федоровского карьера с модулем крупности 2,69. Часть образцов твердела в камере нормального твердения, часть — пропаривалась по режимам: Т4–4 + 4 + 4 + 8, Т6–4 + 4 + 6 + 2, Т8–4 + 4 + 8 + 2, Т10–4 + 4 + 10 + 2 при температуре изотермической выдержки 80 °С, а часть образцов проходила автоклавную обработку по режимам: А0–4 + 5 + 0 + 2, А3–4 + 5 + 3 + 2, А6–4 + 5 + 6 + 2 при максимальном давлении водяного пара в автоклаве 0,8 МПа и температуре изотермической выдержки 165 °С.

Морозостойкость (**табл. 3**) песчаного бетона, твердевшего до циклического замораживания в различных условиях, изменяется более чем в 14 раз, тогда как открытая капиллярная пористость меняется незначительно, а льдистость — в 6 раз. Следовательно, на стойкость бетона к циклическому замораживанию в водонасыщенном состоянии влияет не только характер пористости, но также состояние и стабильность гидратных фаз цементного камня, определяющих виды структурных связей.

Высокая морозостойкость образцов бетона нормального твердения при большой открытой капиллярной пористости указывает на весьма существенное влияние структурных особенностей гидратных фаз цементного камня на стойкость бетона. Льдистость такого бетона минимальна, следовательно, гидратные фазы представлены главным образом гелевидной структурной составляющей с микропорами, вода в которых не замерзает при –18 °С, то есть размеры таких микрокапилляров не превышают 2 нм и относятся они к порам геля.

Пропаривание песчаного бетона вызывает снижение морозостойкости за счет увеличения объема той части открытых капиллярных пор, в которой образуется лед при –18 °С, что вызвано «огрублением» структуры, увеличением размеров кристаллов гидратных фаз.

to a more "rough" structure and greater crystals in hydrated phases.

The ice content of autoclave hardening concrete samples does not exceed that of steamed samples much (the maximum is 1.93 times), and the value of open capillary porosity of steamed concrete samples is minimum, but the freeze-thaw resistance of such concrete is the lowest (2.4–10.7 times less than for steamed samples). This is due to the fact that hydration products of autoclave hardening cement stone are the most fragile ones, and their production is accompanied by appearance of significant stresses. The resulting stressed fragile structure is characterized by a big stress concentration in defect areas and cannot resist cyclic impact for a long time. Nearly complete disappearance of the gel phase in such structures reduces the role of relaxation phenomena and reduces failure viscosity.

Volume dilatometric measurements show (**Fig. 2**) that with the first and several subsequent freezing cycles there are no abnormal expansion deformations of cement stone samples due to ice formation. However, after a big enough number of cycles (over 40), dilatograms of the samples show an abrupt volume increase at a temperature of –5–6 °C as water in macrocapillary pores becomes ice. Therefore, cyclic freezing in open air followed by thawing in water increases pore size with transformation of microcapillaries into macrocapillaries, and the original reason of cement stone breakage after cyclic freezing is not ice formation but another process. It is only when macrocapillaries appear in cement stone that water begins to freeze at freezing

Льдистость образцов бетона автоклавного твердения ненамного превышает льдистость пропаренных образцов (максимально в 1,93 раза), величина открытой капиллярной пористости образцов бетона, прошедших запаривание, минимальна, но морозостойкость такого бетона самая низкая (меньше, чем для пропаренных образцов, в 2,4–10,7 раза). Это вызвано тем, что продукты гидратации цементного камня автоклавного твердения имеют крупнокристаллическую структуру, кристаллизационные контакты имеют наибольшую хрупкость, а их создание сопровождается возникновением значительных напряжений. Образовавшаяся напряженная хрупкая структура характеризуется большой величиной концентрации напряжений в дефектных местах и не способна длительно сопротивляться циклическим воздействиям. Практически полное исчезновение гелевидной фазы в таких структурах снижает роль релаксационных явлений, уменьшает вязкость разрушения.

Объемные дилатометрические измерения (**рис. 2**) показывают, что при первом и нескольких последующих циклах замораживания не фиксируется аномальных деформаций расширения образцов цементного камня вследствие льдообразования. Однако на дилатограммах образцов после достаточно большого количества циклов (более 40) фиксируется скачкообразное увеличение объема при температуре –5–6 °C вследствие перехода воды в макрокапиллярных порах в лед. Следовательно, циклическое замораживание на воздухе с оттаиванием в воде способствует увеличению

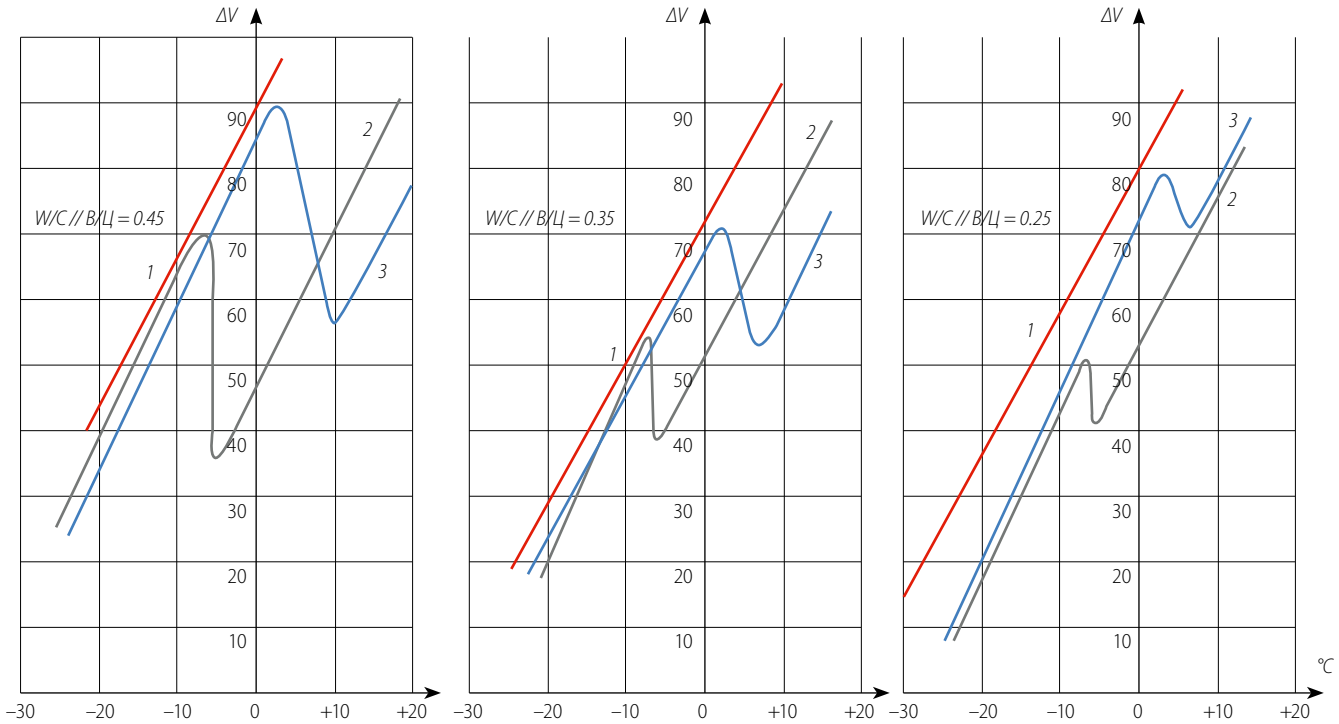


Fig. 2 Dilatometric curves recorded at freezing of cement stone samples: *1* — at first freezing; *2* — freezing after 42 cycles at –20 °C, *3* — thawing (cycle 43)

Рис. 2 Дилатометрические кривые, снятые при замораживании образцов цементного камня: *1* — при первом замораживании; *2* — замораживание после 42 циклов при -20 °C, *3* — оттаивание (43 цикл)

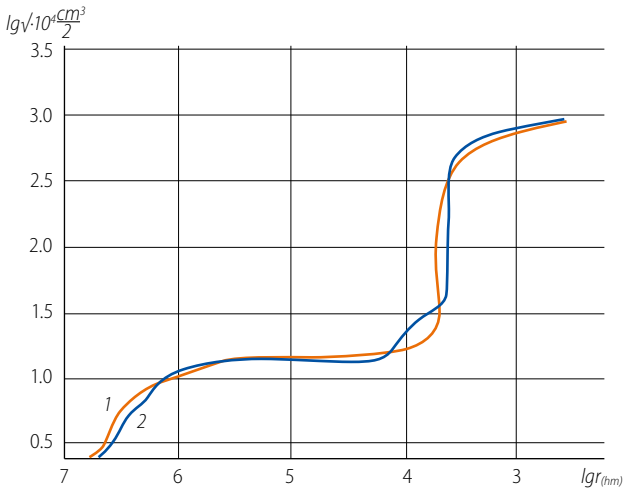


Fig. 3. Pore charts of cement stone samples with *W/C* = 0.25; *1* — before the freeze-thaw resistance tests; *2* — after 157 freezing cycles down to –20 °C.

Рис. 3. Порограммы образцов цементного камня *В/Ц* = 0,25; *1* — до испытания морозостойкости, *2* — после 157 циклов замораживания до –20 °C

temperature, which will obviously accelerate the destruction process.

Mercury pore charts of cement stone samples (**Fig. 3**) show that with a low *w/c* ratio of 0.25, the nature of pore distribution by sizes practically does not change after 157 cyclic freezes at –18 °C. A minor decrease of the large pore size (584–5,888 nm) and some increase of the small pore size (39 nm or smaller) can be remarked. In cement stone with a *w/c* ratio of 0.25, structure-forming processes at cyclic freezing prevail over destructive processes, which results in greater strength and smaller volume of macrocapillaries as they are filled with hydration products and a greater volume of micropores. Increasing the *w/c* ratio to 0.3 and 0.35 did not make any principal change in the nature of pore distribution by size before and after the freeze-thaw resistance tests of the cement stone samples. The porosity of cement stone is mainly represented by the following two groups of pores:

- macropores measuring 630 nm or more; the volume of pores in this group increases with the *w/c* ratio increase and amounts to the following: for cement stone samples with $w/c = 0.25–1.58 \cdot 10^{-3}$ cm^3/g, with $w/c = 0.3–(2.26–2.62) \cdot 10^{-3}$ cm^3/g, with $w/c = 0.35–3.24 \cdot 10^{-3}$ cm^3/g.
- micropores measuring 10 nm or less; the volume of pores in this group decreases with the *w/c* ratio increase and amounts to the following: for cement stone samples with $w/c = 0.25–6.3 \cdot 10^{-3}$ cm^3/g, with $w/c = 0.30–5.0 \cdot 10^{-3}$ cm^3/g, with $w/c = 0.35–4.0 \cdot 10^{-3}$ cm^3/g.

Change of the open capillary porosity of normal hardening concrete samples at cyclic freezing occurs in accordance with the previously identified patterns of the ultimate compressive strength change; during the first 10 cycles, porosity decreases more than for the control samples. Further cyclic freezing causes the increase of the open capillary porosity. Hydration processes that occur

размера пор с переходом микрокапилляров в макрокапилляры, а первопричиной разрушения цементного камня при циклическом замораживании является не льдообразование, а какой то другой процесс. Лишь при появлении макрокапилляров в цементном камне начинается замерзание воды при температуре замораживания, что, очевидно, будет ускорять процесс разрушения.

Ртутные порограммы образцов цементного камня (**рис. 3**) показывают, что при низком *В/Ц* = 0,25 после 157 циклических замораживаний при –18 °C практически не изменяется характер распределения пор по размерам. Можно отметить незначительное снижение объема крупных пор размером 584–5888 нм и некоторое увеличение объема мелких пор размером не более 39 нм. В цементном камне с *В/Ц* = 0,25 структурообразующие процессы при циклическом замораживании преобладают над деструктивными, что приводит к росту (нм) прочности и уменьшению объема макрокапилляров вследствие заполнения их продуктами гидратации и увеличения объема микропор. Увеличение *В/Ц* до 0,3 и 0,35 не привело к принципиальным изменениям характера распределения пор по размерам до и после испытания морозостойкости образцов цементного камня. Пористость цементного камня представлена в основном двумя группами пор:

- макропоры, размером 630 нм и более, объем пор этой группы увеличивается с ростом *В/Ц* и составляет для образцов цементного камня с $В/Ц = 0,25–1,58 \cdot 10^{-3}$ $см^3/г$, с $В/Ц$ = $0,3–(2,26–2,62) \cdot 10^{-3}$ $см^3/г$, $В/Ц = 0,35–3,24 \cdot 10^{-3}$ $см^3/г$;
- микропоры размером 10 нм и менее, объем этой группы пор уменьшается с ростом *В/Ц* и составляет для образцов с $В/Ц = 0,25–6,3 \cdot 10^{-3}$ $см^3/г$, с $В/Ц = 0,30–5,0 \cdot 10^{-3}$ $см^3/г$, с $В/Ц = 0,35–4,0 \cdot 10^{-3}$ $см^3/г$.

Изменение открытой капиллярной пористости образцов бетона нормального твердения при циклическом замораживании происходит в соответствии с ранее выявленными закономерностями изменения предела прочности при сжатии: в течение первых десяти циклов пористость уменьшается в большей мере, чем для контрольных образцов. Дальнейшее циклическое замораживание вызывает рост открытой капиллярной пористости. Гидратационные процессы, возникающие в клинкерных реликтах вследствие увеличения диффузии воды через гидратные оболочки, способствуют повышению плотности и прочности цементного камня. С увеличением числа циклов роль структурообразующих процессов уменьшается, а деструктивных увеличивается, чему, вероятно, способствуют структурные изменения термодинамически нестабильных гелевидных продуктов гидратации цемента, склонных к кристаллизации за счет избыточной поверхностной энергии.

Циклическое замораживание образцов песчаного бетона, прошедших тепловлажностную

in clinker relics due to greater water diffusion through hydrate shells, increase the density and strength of cement stone. With a greater number of cycles, the role of structure-forming processes decreases and that of destructive processes increases, one of the reasons for which is probably the structural changes of thermodynamically unstable gel products of cement hydration, which are prone to crystallization due to excessive surface energy.

Cyclic freezing of sand concrete samples after steam curing accelerates the development of open capillary porosity significantly (as compared to the samples that hardened normally). Concrete samples after autoclave hardening increase capillary porosity at frost aggression quicker than steamed ones, which means that a stressed and non-relaxing concrete structure will break with maximum speed.

Change of the hydrated phase structure at cyclic freezing was studied on the example of β C_2S suspension. As a result of the β $2CaOSiO_2$ suspension hydration at 20 °C, low-basic hydrosilicates of the *C-S-H* (1) type are formed, which develop a nearly impermeable shell on non-hydrated remains of grains of the initial material. An increase of the amount of $Ca(OH)_2$ in the composition of hydration products in excess of 1% by weight causes lime absorption by the initially formed hydrosilicates, which in its turn increases the permeability of the hydrate shell and accelerates binder hydration. In areas of contact between non-hydrated β $2CaOSiO_2$ and water, low-basic calcium hydrosilicates are formed again, which are gradually saturated with lime, and the process repeats itself. Varying freezing at –18 °C and thawing of the β $2CaOSiO_2$ suspension accelerates such processes due to faster accumulation of lime, which is engaged in re-crystallization of primary hydrosilicates. Cyclic freezing at –50 °C accelerates lime accumulation and re-crystallization even more, which increases the content of well-crystallized calcium hydrosilicates in the cement stone.

In the presence of lime admixture, hydration of the β $2CaOSiO_2$ suspension occurs with formation of calcium hydrosilicates with the CaO/SiO_2 ratio exceeding 2, such hydrosilicates being stable in saturated $Ca(OH)_2$ solutions. Cyclic freezing accelerates the formation of stable phases in the cement stone. Extra administration of amorphous silica reduces lime concentration and causes intensive polymerization of silica-oxygen tetrahedrons, especially at cyclic freezing, which provides for formation of stable colloidal disperse calcium hydrosilicates.

Therefore, lime in cement stone has a big influence on its durability at cyclic freezing; it is engaged in the development of the fragile crystal structural component of the cement stone, and lime accumulation in hydration products is accompanied by its leaching at cyclic freezing, disturbs the stability of high-basic hydrate compounds, lime is absorbed by low-basic hydrosilicates, which happens most intensively at cyclic freezing, and transfers them into a crystal condition, which means "roughening" and "ageing" of the gel. Limiting the free lime content in cement stone by administration of amorphous microsilica

обработку, значительно ускоряет (по сравнению с нормально твердевшими образцами) развитие открытой капиллярной пористости. Образцы бетона после автоклавного твердения с большей скоростью по сравнению с пропаренными увеличивают капиллярную пористость при морозной агрессии, значит, напряженная, нерелаксирующая структура бетона разрушается с максимальной скоростью.

Изменение структуры гидратных фаз при циклическом замораживании исследовали на суспензии β C_2S. В результате гидратации суспензии β $2CaOSiO_2$ при температуре 20 °C формируются низкоосновные гидросиликаты типа *C-S-H* (1), которые образуют малопроницаемую оболочку на негидратированных остатках зерен исходного минерала. Увеличение в составе продуктов гидратации количества $Ca(OH)_2$ свыше 1% по массе приводит к поглощению извести первоначально образовавшимися гидросиликатами, а это, в свою очередь, повышает проницаемость оболочки гидратов и ускорение гидратации вяжущего. В местах контакта негидратированного β $2CaOSiO_2$ с водой вновь формируются низкоосновные гидросиликаты кальция, насыщающиеся постепенно известью, и процесс повторяется. Переменное замораживание при –18 °C и оттаивание суспензии β $2CaOSiO_2$ ускоряет эти процессы вследствие более быстрого накопления извести, которая участвует в перекристаллизации первичных гидросиликатов. Циклическое замораживание при –50 °C еще больше ускоряет накопление извести и перекристаллизацию, в результате чего повышается содержание в цементном камне хорошо закристаллизованных гидросиликатов кальция.

В присутствии добавки извести гидратация суспензии β $2CaOSiO_2$ протекает с образованием гидросиликатов кальция с отношением CaO/SiO_2 более 2, которые стабильны в насыщенных растворах $Ca(OH)_2$. Циклическое замораживание ускоряет формирование стабильных фаз в цементном камне. Дополнительное введение аморфного кремнезема снижает концентрацию извести, вызывает активную полимеризацию кремнекислородных тетраэдров, особенно при циклическом замораживании, что способствует формированию стабильных коллоидно-дисперсных гидросиликатов кальция.

Таким образом, известь в цементном камне оказывает большое влияние на его стойкость при циклическом замораживании: она участвует в формировании хрупкой кристаллической структурной составляющей цементного камня, накопление извести в продуктах гидратации сопровождается ее выщелачиванием при циклическом замораживании, нарушает стабильность высокоосновных гидратных соединений, известь поглощается низкоосновными гидросиликатами, особенно интенсивно при циклическом замораживании, и переводит их в кристаллическое состояние — происходит «огрубление и старение» геля. Ограничение содержания свободной извести

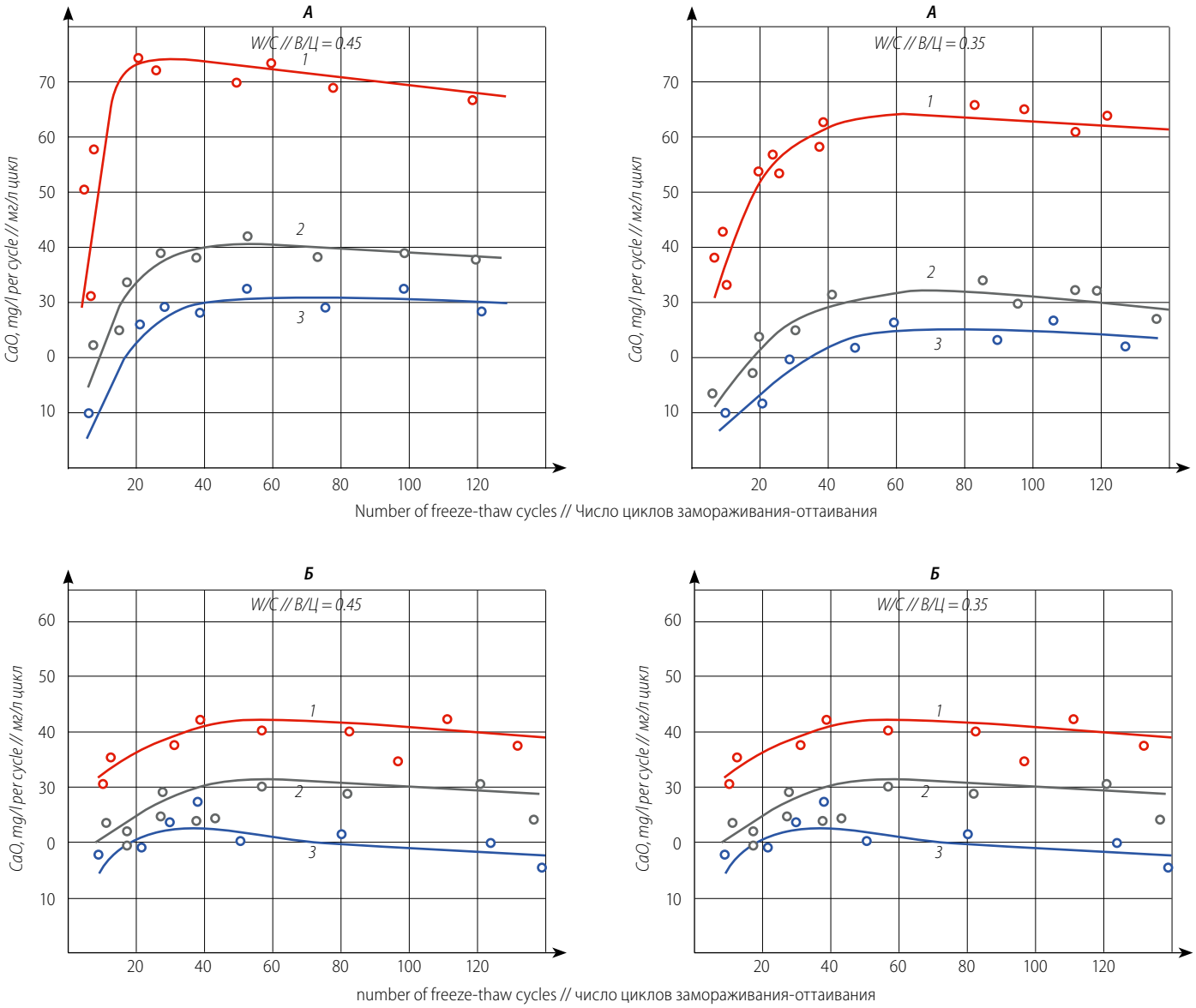


Fig. 4. Change of the speed of lime leaching from cement stone at cyclic freezing. *A*, Portland cement stone; *B*, slag Portland cement stone; *1* — water hardening samples; *2* — normal hardening; *3* — steaming.

Рис.4. Изменение скорости выщелачивания извести из цементного камня при циклическом замораживании. *А* — портландцементный камень, *Б* — шлакопортландцементный камень; *1* — образцы водного твердения, *2* — нормальное твердение, *3* — пропаривание

provides for formation of highly stable colloidal disperse calcium hydrosilicates.

The cement stone structure and hydrated phase stability can also be affected by lime leaching in the course of cyclic freezing.

For identifying the impact of cement stone hardening patterns and cement types on lime dissolution processes, cement stone samples were produced with *w/c* ratios of 0.3 and 0.45 based on ПЦ 400 Д-20 (Portland cement 400 Д-20) and ШПЦ 300 (slag Portland cement 300). These cements were made with the same clinker and differ by the content of granulated blast furnace slag from the Chelyabinsk Metallurgic Plant (20% and 49% by weight respectively). These samples were hardened

в цементном камне введением аморфного микрокремнезема способствует образованию коллоидно-дисперсных гидросиликатов кальция повышенной стабильности.

На структуру цементного камня и стабильность гидратных фаз может влиять и выщелачивание извести в процессе циклического замораживания.

Для выявления влияния режимов твердения цементного камня и вида цемента на процессы растворения извести изготавливались образцы цементного камня с *В/Ц* = 0,3 и 0,45 на портландцементе ПЦ 400 Д-20 и шлакопортландцементе ШПЦ 300. Эти цементы изготовлены на базе одного клинкера

as follows: first series, 28 days in humid air conditions, second series, in water conditions, and third series, 7 days in humid air conditions after steaming at 1 + 4 + 8 + 3 pattern at 80 °C. Cyclic freezing of the samples took place in leak-proof rubber cases with a defined portion of tap water where calcium ion concentration was found using the trilonometry method. The water contained almost no aggressive carbon dioxide, and the *pH* value amounted to 7.6 at the beginning of the cyclic tests and increased to 8.5–9.0 after 100 cycles. The test results are shown in **Fig. 4**.

The most intensive lime loss is typical for Portland cement stone with water hardening. During the first testing cycles (under 20 for samples with *w/c* of 0.45 and under 60 for cement stone with the starting *w/c* of 0.35), the increase of the calcium hydroxide leaching speed per one testing cycle was recorded. Further increase of the number of freeze-thaw cycles increases the leaching speed. Such a pattern of the change of the specific speed of $Ca(OH)_2$ leaching is also recorded for samples with other hardening conditions until the end of the cyclic tests and for both cement types. Change of the leaching speed can be explained by an increase of the migration route of calcium ions in cement stone due to the decrease of its concentration in surface layers of cement stone. In addition, the difference between lime concentrations in the liquid phase and the surrounding water shell decreases as the cycle number increases. The decrease of the lime leaching speed occurs as the *w/c* ratio decreases when water hardening is replaced with humid air or steam hardening followed by humid air storage of the samples and with increase of the content of granulated blast furnace slag in the cement. Therefore, for reducing the speed of lime leaching from cement stone at cyclic freezing, ordinary methods of raising durability at type 1 corrosion are used, namely, density increase, carbonation, and pozzolanization of cement stone.

It therefore follows from the cement stone durability research that pozzolanization should be considered one of the main methods of raising its freeze-thaw resistance. Using cement with active mineral admixtures usually increases the water requirement of concrete mix and slows strength gain down, for which reason GOST 55224–2012 regulates application of Цем1 and Цем11/А-Ш for road surface concrete with the content of granulated blast furnace slag not exceeding 15%. Such recommendations do not provide protection from type 1 corrosion and do not prevent the ageing of the cement stone structure and therefore do not guarantee high freeze-thaw resistance of the concrete. It is also unclear why Цем II/А-МК was not classified as a recommended cement for transport structure concrete. As the world experience shows, adding microsilica increases the durability of concrete of various purposes. Increase of the water requirement of cements with mineral admixtures can be rectified easily by adding water-reducing admixtures.

Concrete behavior at cyclic freezing can be seen best at dilatometric tests by the size of volume deformations of the concrete samples during freezing and thawing. According to our data, the nature of deformation depends on the testing conditions, namely, when

и отличаются различным содержанием доменного гранулированного шлака Челябинского металлургического завода (соответственно 20 и 49% по массе). Эти образцы твердели: одна серия — 28 суток в воздушно-влажных условиях, другая серия — в водных условиях, третья серия — 7 суток воздушно-влажного твердения после пропаривания по режиму 1 + 4 + 8 + 3 при 80 °С. Циклическое замораживание образцов осуществлялось в герметических резиновых чехлах с определенной порцией водопроводной воды, в которой концентрация ионов кальция вычислялась трилонометрическим методом. Вода практически не содержала агрессивной углекислоты, величина *pH* в начале циклических испытаний составляла 7,6, а через 100 циклов повышалась до 8,5–9,0. Результаты испытаний приведены на **рис. 4**.

Наиболее интенсивный вынос извести характерен для портландцементного камня водного твердения. На протяжении первых циклов испытаний (до 20 для образцов с *В/Ц* = 0,45 и до 60 для цементного камня с исходным *В/Ц* = 0,35) отмечается возрастание скорости выщелачивания гидроксида кальция за один цикл испытаний. Последующее увеличение числа циклов замораживания и оттаивания уменьшает скорость выщелачивания. Такой характер изменения удельной скорости выщелачивания $Ca(OH)_2$ сохраняется для образцов других условий твердения до конца циклических испытаний и на обоих видах цементов. Изменение скорости выщелачивания можно объяснить увеличением пути миграции ионов кальция в цементном камне вследствие снижения его концентрации в поверхностных слоях цементного камня. Кроме того, уменьшается с увеличением числа циклов и разность концентрации извести в жидкой фазе и окружающей водной оболочке. Снижение скорости выщелачивания извести происходит при уменьшении В/Ц, при замене водного твердения на воздушно-влажное или тепловлажностное с последующим воздушно-влажным хранением образцов, а также при увеличении содержания гранулированного доменного шлака в цементе. Следовательно, для снижения скорости выщелачивания извести из цементного камня при циклическом замораживании применяются обычные способы повышения стойкости при коррозии 1 вида: повышение плотности, карбонизация и пуццоланизация цементного камня.

Таким образом, из результатов исследования стойкости цементного камня при циклическом замораживании следует, что одним из основных способов повышения его морозостойкости следует считать пуццоланизацию. Применение цементов с АМД, как правило, вызывает повышение водопотребности бетонной смеси и замедляет набор прочности, поэтому ГОСТ 55224–2012 регламентирует для бетона дорожных покрытий применение Цем1 и Цем11/А-Ш с содержанием доменного гранулированного шлака не более 15%. При таких рекомендациях не обеспечивается защита от коррозии 1 вида и не предотвращается старение структуры цементного камня, а, следовательно, не гарантируется высокая морозостойкость

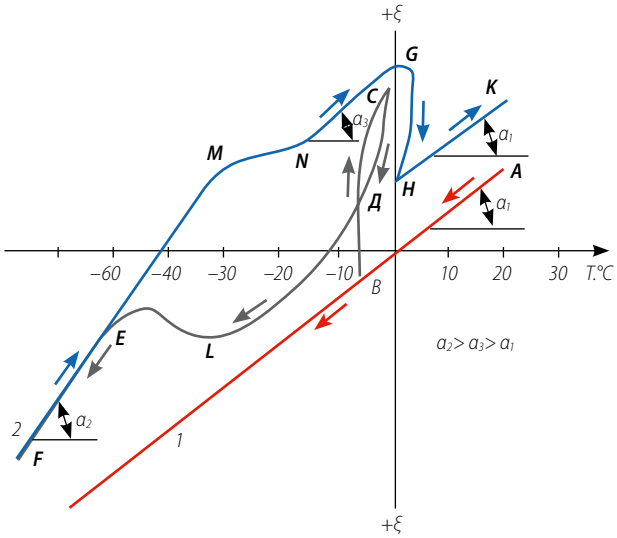


Fig. 5. Deformations of dry *(1)* and water-saturated *(2)* samples of fine grain concrete at freezing and thawing, are relative expansion deformations, are relative compression deformations.

Рис. 5. Деформации сухого *(1)* и водонасыщенного *(2)* образцов мелкозернистого бетона при замораживании и оттаивании, — относительные деформации расширения, — относительные деформации сжатия

water-saturated samples are frozen in open air, water or sodium chloride solutions.

With freezing in open air and thawing in water, three sections where expansion deformations appear are recorded on the dilatogram (see section BC in **Fig. 5**).

As ice is formed in microcapillaries in a temperature interval from −4 to −6 °C, the intensive expansion deformation growth is fixed (section BC in **Fig. 5**) with rather rapid decline deformation, what, in our opinion, may be the result of squeezing microcapillary moisture into reserve cavities (Powers T. S.).

As ice is formed in microcapillaries in a temperature interval from −30 to −44 °C (section LE in **Fig. 5**), there is no relaxation of the arising stresses.

As concrete samples with ice are heated, there occurs more intensive expansion (section EG in **Fig. 5**) as compared to compression during cooling. This is due to the fact that the volume factor of temperature expansion of ice is approximately five times greater than that of concrete; in addition, the temperatures of formation and melting of ice do not coincide in the process of cyclic freezing and thawing.

Therefore, for raising the freeze-thaw resistance, one should aim to increase the degree of cement hydration, to reduce the *w/c* ratio in order to reduce capillary porosity, and to raise the relaxation capacity by formation of predominantly gel hydrosilicate phase of cement stone. The popular practice of adding air-entraining admixtures for raising the freeze-thaw resistance of concrete helps reduce stresses and relieve pressure only as a result of ice formation in macrocapillaries without taking account of

бетона. Непонятно также, почему в рекомендуемые цементы для бетона транспортных сооружений не попал ЦемII/А-МК. Мировой опыт показывает, что введение микрокремнезема способствует повышению стойкости бетона различного назначения. Повышение водопотребности цементов с минеральными добавками легко устраняется введением водоредуцирующих добавок.

Поведение бетона при циклическом замораживании наиболее наглядно прослеживается при дилатометрических испытаниях по величине объемных деформаций образцов бетона в процессе замораживания и оттаивания. По нашим данным, характер деформирования зависит от условий испытания: при замораживании водонасыщенных образцов на воздухе, в воде или в растворах поваренной соли.

При замораживании на воздухе и оттаивании в воде на дилатограмме (**рис. 5**) фиксируются три участка появления деформаций расширения:

При образовании льда в макрокапиллярах при температуре −4–6 °C фиксируется интенсивное нарастание деформаций расширения (участок BC на **рис. 5**) с дальнейшим достаточно быстрым снижением деформаций — последнее, по нашему мнению, может быть следствием отжатия микрокапиллярной влаги в резервные полости (по Т. С Пауэрсу).

При образовании льда в микрокапиллярах в интервале температур −30–44 °C (участок LE на **рис. 5**) без релаксации возникающих напряжений.

При нагревании образцов бетона со льдом происходит более интенсивное расширение (участок EG на **рис. 5**), по сравнению со сжатием в процессе охлаждения. Это связано с тем, что объемный коэффициент температурного расширения льда примерно в 5 раз выше, чем бетона, кроме того, в процессе циклического замораживания и оттаивания бетона температуры образования и таяния льда не совпадают.

Таким образом, для повышения морозостойкости нужно стремиться: к увеличению степени гидратации цемента, снижению *В/Ц* для уменьшения капиллярной пористости, к повышению релаксационной способности путем формирования преимущественно гелеобразных гидросиликатных фаз цементного камня. Широко распространенное на практике введение воздухововлекающих добавок для повышения морозостойкости бетона способствует снижению напряжений и снятию возникающего давления только в результате льдообразования в макрокапиллярах и не учитывает влияние еще двух деструктивных факторов: при замораживании воды в микрокапиллярах и при оттаивании. Это снижает роль воздухововлечения особенно для бетонов высокой морозостойкости.

На **рис. 6** приведены дилатограммы образцов мелкозернистого бетона: сухого, а также водонасыщенного и замораживаемого в кювете с водой.

ООО «ПОЛИПЛАСТ НОВОМОСКОВСК»
8-800-200-08-28
sekretar@polyplast-nm.ru

ООО «ПОЛИПЛАСТ-УРАЛСИБ»
8-800-333-31-70
info@ppus.org

ООО «ПОЛИПЛАСТ СЕВЕРО-ЗАПАД»
8-800-200-06-68
secretar@polyplast-nw.ru

polyplast-un.ru

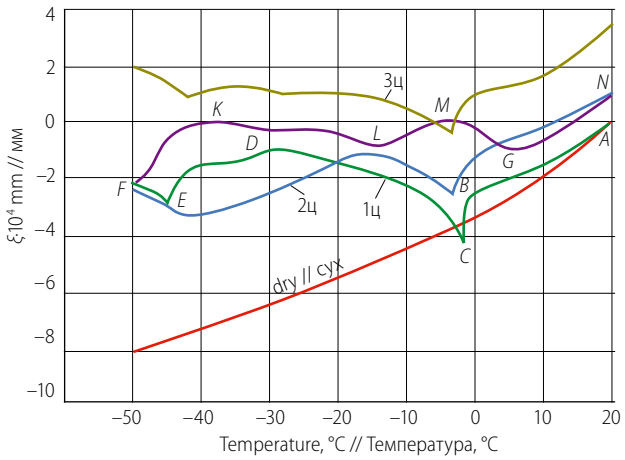


Fig. 6. Relative deformations of a sample of water-saturated concrete when frozen and thawed in water. Dry stands for deformation of a dry sample in open air.

Рис. 6. Относительные деформации образца водонасыщенного бетона при замораживании и оттаивании в воде. Сух — деформации сухого образца на воздухе

two other destructive factors, namely, at water freezing in microcapillaries and at thawing. That diminishes the role of air entrainment, especially for concretes with high freeze-thaw resistance.

Fig. 6 shows dilatograms of samples of fine grain concrete when dry and also water-saturated and frozen in a vessel with water.

In section AB, there occurs thermal shrinkage of the sample in accordance with the thermal expansion factor of water-saturated concrete. At the temperature of –36 °C, there occurs abnormal compression of the samples as ice is formed in the vessel. In section CD, in a temperature interval from –3 to 28 °C, ice is formed in macrocapillaries, which is probably caused by the rise of the water pressure in them both due to external squeezing of ice and water freezing in the pores themselves. There is no pressure fall here like in the case when the samples are frozen in open air. In section DE from –30 to –45 °C, there occurs a decrease of expansion deformations due to more intensive ice compression of ice in the pores of concrete than concrete itself. EF is the second section where expansion deformations develop due to ice formation in microcapillaries at –45–50 °C. The FKLMGN heating curve is much higher than the freezing curve, and the value NA is residual deformations. By the beginning of cycle 3, residual deformations tripled from 1·10–4 mm/mm to 3.4·10–4 mm/mm while the cooling curve lies nearly completely in the area of expansion deformations.

Therefore, while in the case of open air freezing of water-saturated concrete samples there occurs an intensive pressure decrease in macrocapillaries due to release of water into reserve cavities, this is not the case in the event of freezing in water, and in this event air entrainment is probably not a radical way to raise the freeze-thaw resistance of concrete. One can assume that as ice is formed in the vessel, there remains a layer of water on

На участке AB происходит термическое сокращение образца в соответствии с коэффициентом термического расширения насыщенного водой бетона. При температуре –3 °C происходит аномальное сжатие образцов вследствие образования льда в кювете. На участке CD, в интервале температур –3–28 °C, образуется лед в макрокапиллярах, что, вероятно, вызвано повышением давления воды в них как из за внешнего обжатия льдом, так и вследствие замерзания воды в самих порах. Здесь отсутствует падение давления, как при замораживании образцов на воздухе. На участке DE от –30 до –45 °C происходит снижение деформаций расширения вследствие более интенсивного сжатия льда в порах бетона, чем самого бетона. EF — второй участок развития деформаций расширения за счет льдообразования в микрокапиллярах при –45–50 °C. Кривая нагревания FKLMGN идет значительно выше кривой замораживания, и величина NA — остаточные деформации. К началу 3 цикла остаточные деформации увеличились в 3 раза с 1·10–4 мм/мм до 3,4·10–4 мм/мм, а кривая охлаждения почти полностью лежит в области деформаций расширения.

Таким образом, если при замораживании на воздухе водонасыщенных образцов бетона можно говорить об интенсивном снижении давления в макрокапиллярах вследствие отжатия воды в резервные полости, то при замораживании в воде этого не наблюдается и, вероятно, в этом случае воздухововлечение не является кардинальным способом повышения морозостойкости бетона. Можно предположить, что при образовании льда в кювете на поверхности бетона остается слой воды, который под давлением в результате льдообразования перемещается в открытые капилляры и через них в резервные полости. С понижением температуры давление увеличивается как вследствие замерзания части поверхностной воды, так и вследствие температурного сжатия ледяной обоймы вокруг испытываемого образца. В этом

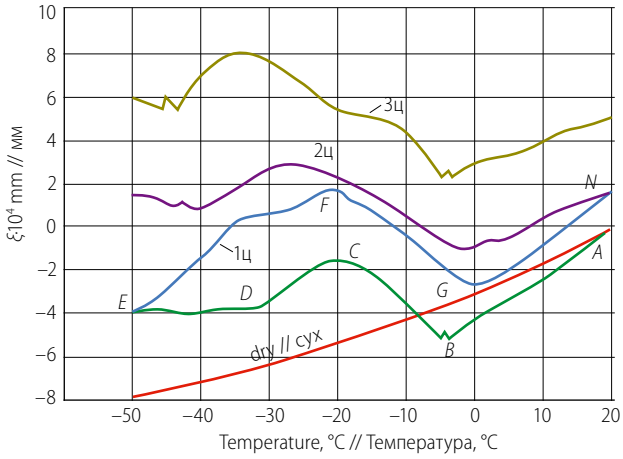


Fig. 7. Relative deformations of a saturated concrete sample when frozen in 5% sodium chloride solution.

Рис.7. Относительные деформации образца бетона, насыщенного и замораживаемого в 5% растворе хлорида натрия

the concrete surface, which moves into open capillaries under the effect of pressure that is caused by the ice formation and from there it moves into reserve cavities. As the temperature lowers, pressure increases both due to freezing of some surface water and due to temperature compression of the ice shell around the tested sample. In such case, the existing cavities are filled with water and can no longer function as reserve spaces.

Fig. 7 shows the deformations of a sample of saturated fine grain concrete, which is frozen in 5% sodium chloride solution at cyclic freezing and thawing.

The first freezing causes formation of a small amount of ice in the amount at –4 °C, which is followed by ice formation at –5 °C in the vessel and minor squeeze deformations of the sample. In the temperature interval from –7 to 20 °C, ice is formed in macrocapillaries. The great length of this section is probably caused by formation of fresh ice with an increase of salt concentration in the unfrozen solution, part of the water from which freezes at a lower temperature, and that continues until the cryohydric point temperature where ice and crystal hydrates of sodium chloride are formed. As the number of cycles increases, this section expands during the second freezing (it is located in the –26 °C interval) and during the third one (from –5 to 33 °C). This is probably due to a greater size of the microcapillaries.

In section CD, there occurs a decrease of the ice size in concrete pores due to a greater temperature compression factor of ice. In section DE, ice is formed in microcapillaries. When warmed from –50 to –20 °C, there occur intensive expansion deformations of the concrete sample, which is followed by a section of ice melting in micro and macrocapillaries. Residual relative expansion deformations after the first cycle amount to $1.6 \cdot 10^{-4}$ mm/mm, and after the second one, $4.8 \cdot 10^{-4}$ mm/mm.

From the accumulation of residual expansion deformations of concrete samples during cyclic freezing and thawing, one can judge about the intensity of destruction during testing in various conditions. **Fig. 8** shows the results of comparative tests of accumulation of expansion deformations after the first five cycles of fine grain concrete samples with freezing to –50 °C followed by thawing in a corresponding liquid environment at +20 °C.

In the case of freezing in water or sodium chloride solutions, the degree of water saturation of samples probably increases due to adsorption contraction, and ice in macrocapillaries is formed in the temperature interval from –3 to –28 °C, which is probably caused by the rise of the water pressure in them due to external squeezing of ice and water freezing in the pores themselves. There is no pressure fall here like in the case when the samples are frozen in open air. In the temperature interval from –30 to 45 °C, there occurs a decrease of expansion deformations due to more intensive ice compression in the pores of concrete than concrete itself. Ice formation in microcapillaries is recorded at temperatures from –45 to –50 °C. At thawing, a more intensive growth of expansion

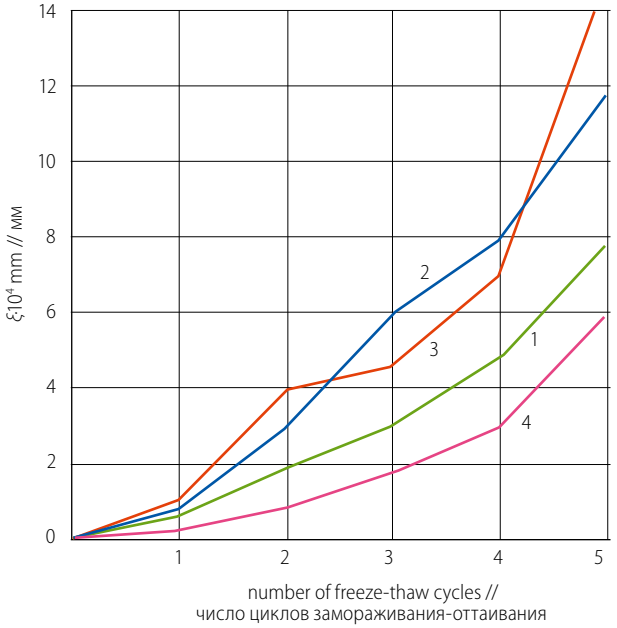


Fig. 8. Increase of residual expansion deformations of concrete at cyclic freezing to –50°C and thawing in various media, namely, *1* — in water; *2* — in 3% sodium chloride solution; *3* — in *5* sodium chloride solution; *4* — in 10% sodium chloride solution.

Рис. 8. Рост остаточных деформаций расширения образцов бетона при циклическом замораживании до –50°С и оттаивании в различных средах: *1* — в воде, *2* — в 3% растворе хлорида натрия, *3* — в 5% растворе хлорида натрия, *4* — в 10% растворе хлорида натрия

случае имеющиеся полости заполняются водой и перестают играть роль резервных объемов.

На **рис. 7** приводятся деформации образца мелкозернистого бетона насыщенного и замораживаемого в 5 процентном растворе хлорида натрия при циклическом замораживании и оттаивании.

Первое замораживание приводит к образованию небольшого количества льда в бетоне при –4 °С, затем следует образование льда при –5 °С в кювете и небольшие деформации обжатия образца. В температурном интервале от –7 до –20 °С происходит замораживание льда в макрокапиллярах. Большая протяженность этого участка, вероятно, вызвана образованием пресного льда с увеличением концентрации соли в незамерзшем растворе, из которого вымерзает часть воды при более низкой температуре, и так до температуры криогидратной точки, при которой образуется лед и кристаллогидраты поваренной соли. С увеличением числа циклов этот участок расширяется при втором замораживании, он расположен в интервале от 3 до –26 °С, при третьем от –5 до 33 °С. Вероятно, это связано с увеличением размеров микрокапилляров.

На участке CD происходит сокращение размеров льда в порах бетона за счет большей величины коэффициента температурного сжатия льда. На участке DE формируется лед в микрокапиллярах. При нагреве от 50 до –20 °С проходят интенсивные деформации

deformations is recorded, and after thawing, a significant relative elongation is recorded, which evidences that there are microcracks formed in concrete samples. In such conditions, air entrainment is probably not a radical way to raise the freeze-thaw resistance of concrete.

For testing the freeze-thaw resistance of fine grain concrete, 4×4×16 cm bar-shaped samples were made with ПЦ 400 Д20 Portland cement with a C:S ratio of 1:3. When samples were made without air entraining admixtures, the *w/w* ratio was varied in the range from 0.2 to 0.3, and the microsilica dosage, from 0 to 20% of the cement weight; a superplastisizer admixture provided for the workability of the concrete mix.

After the production and hardening at 20 ±2 °C and relative air humidity of 90% or more, the bar-shaped samples were during 25 days put into 5% sodium chloride solution for three days, following which control samples were tested and the remaining ones were subjected to cyclic freezing in vessels with 5% sodium chloride solution at –50 °C and thawing at +20 °C. The average results of compression and flexure strength tests of the samples (the strength variation rate in one section did not exceed 14.7%) after a different number of cycles are shown in **Tables 4** and **5**.

According to the compression strength tests, the following samples passed the cyclic freezing tests:

- 60 cycles, samples with *w/w* = 0.2 + 10% MS, with *w/w* = 0.25 with 10 and 20% MS;
- 50 cycles, samples with *w/w* = 0.3 + 10% MS;
- 40 cycles, samples with *w/w* = 0.25 and no MS;
- 20 cycles, samples with *w/w* = 0.3 + 20% MS.

расширения образца бетона, затем идет участок таяния льда в микро- и макрокапиллярах. Остаточные относительные деформации расширения после первого цикла составляют 1,6·10–4 мм/мм, а после второго цикла — 4,8·10–4 мм/мм.

По накоплению остаточных деформаций расширения образцов бетона в процессе циклического замораживания и оттаивания можно судить об интенсивности деструкции при испытании в различных условиях. На **рис. 8** приводятся результаты сравнительных испытаний накопления деформаций расширения после первых пяти циклов образцов мелкозернистого бетона при замораживании до –50 °C и оттаивании в соответствующей жидкой среде при +20 °C.

При замораживании в воде или в растворах поваренной соли, вероятно, увеличивается степень водонасыщения образцов вследствие адсорбционной контракции, лед в макрокапиллярах образуется в интервале температур от –3 до –28 °C, что, возможно, вызвано повышением давления воды в них как из за внешнего обжатия льдом, так и вследствие замерзания воды в самих порах. Здесь отсутствует падение давления, которое наблюдается при замораживании образцов на воздухе. В интервале температур от 30 до –45 °C происходит снижение деформаций расширения вследствие более интенсивного сжатия льда в порах бетона, чем самого бетона. Льдообразование в микрокапиллярах фиксируется при –45–50 °C. При оттаивании отмечается более интенсивный рост деформаций расширения и после оттаивания фиксируется значительное остаточное удлинение, свидетельствующее о протекании микротрещинообразования в образцах бетона. Вероятно,

Table 4. Compression strength of fine grain concrete samples
Таблица 4. Прочность при сжатии образцов мелкозернистого бетона

w/w // В/В	MS content, % of C // Содержание МК, в % от Ц	Strength, MPa, after the following number of cycles // Прочность, МПа, после следующего количества циклов						
		0	10	20	30	40	50	60
0,2	10	84	81	85	80	83	84	90
0,25	0	68	68	67	66	67	60	52
	10	67	66	68	66	67	64	66
	20	78	74	75	75	77	78	82
0,3	0	57	53	46	39	32	27	26
	10	62	63	64	61	62	62	60
	20	62	63	64	59	56	47	38

Table 5. Flexure strength in the course of freeze-thaw resistance tests of fine grain concrete samples
Таблица 5. Прочность при изгибе в процессе испытании морозостойкости образцов мелкозернистого бетона

w/w // В/В	*MS* content, % of C // Содержание *МК*, в % от Ц	Strength, MPa, after the following number of cycles // Прочность, МПа, после следующего количества циклов						
		0	10	20	30	40	50	60
0,2	10	9,3	9,5	11,0	10,3	10,2	9,8	9,4
0,25	0	7,2	5,7	5,6	4,8	3,8	2,5	2,7
	10	8,2	8,3	8,4	7,6	7,3	4,4	4,2
	20	8,8	9,2	9,1	8,5	8,3	8,4	8,8
0,3	0	5,8	3,6	2,5	1,8	1,7	1,3	1,1
	10	7,2	8,2	6,3	3,8	2,4	1,3	1,0
	20	9,0	8,2	6,2	4,4	2,6	1,6	1,4

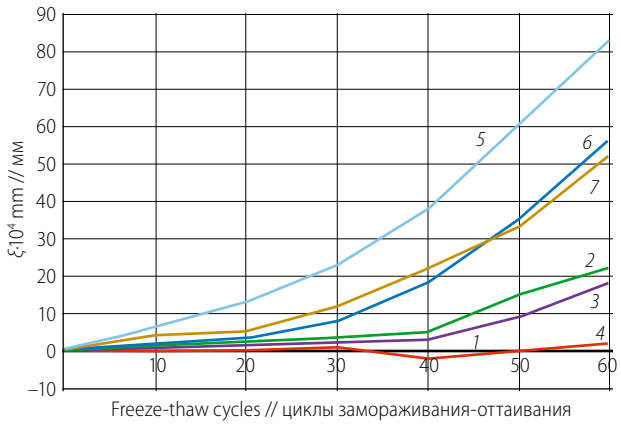


Fig. 9. Accumulation of relative residual expansion deformations of fine grain concrete samples in the course of cyclic freezing, *1* — *W/W* = 0.2, 10% MS; *2* — *W/W* = 0.25, no MS; *3* — *W/W* = 0.25, 10% MS; *4* — *W/W* = 0.25, 20% MS; *5* — *W/W* = 0.3, no MS; *6* — W/W = 0.3, 10% MS; *7* — *W/W* = 0.3, 20% MS.

Рис. 9. Накопление относительных остаточных деформаций удлинения при циклическом замораживании *1* — *B/B* =0,2, 10% МК; *2* — B/B = 0,25, без МК; *3* — B/B = 0,25, 10% МК, *4* — B/B = 0,25, 20% МК; *5* — B/B = 0,3, без МК; *6* — B/B = 0,3, 10% МК;*7* — B/B = 0,3, 20% МК

According to the flexure strength tests, the following samples passed the tests:

- 60 cycles, samples with *w/w* = 0.2 + 10% MS, with *w/w* = 0.25 + 20% MS;
- 20 cycles, samples with *w/w* = 0.25 + 10% MS;
- 10 cycles, samples with *w/w* = 0.3 + 10% MS.

The accumulation of residual expansion deformations of fine grain concrete samples in the course of cyclic freezing is shown in **Fig. 9.**

The most durable were the samples No. 1, *w/w*=0.2, 10% MS, and 4, *w/w* = 0.25, 20% MS; therefore high freeze-thaw resistance can be provided with a pozzolan admixture, the dosage of which increases with *w/w* increase. Replacing some of the cement with microsilica causes an increase of the $R_{fexurez}/R_{pressure}$ ratio at any *w/w* ratio, which increases the crack resistance of concrete.

For finding the optimal dosage of microsilica for maximum freeze-thaw resistance of concrete, concrete samples were made with ПЦ 500 Д0 Portland cement from the concrete mix with a constant *w/c* = 0.28 at constant cement consumption with microsilica content varying from 0 to 25% of the cement weight. Microsilica was added together with a superplastisizer by reducing the consumption of fillers without changing the ratio of fine and coarse fillers. After 28 days of normal hardening, the samples were saturated with 5% water sodium chloride solution, part of them were tested to find the initial concrete strength, and the remaining ones were subjected to a freeze-thaw resistance test according to GOST 10060 using the third accelerated method where freezing occurred at –505 °C in a vessel with 5% sodium chloride solution and thawing occurred at +182 °C also in a vessel that was put in 5% sodium chloride solution. After a various number of cycles, compression strength tests were

для этих условий эксплуатации воздухововлечение не будет радикальным средством повышения морозостойкости бетона.

Для испытания морозостойкости мелкозернистого бетона были изготовлены на портландцементе ПЦ 400 Д20 образцы-балочки 4×4×16 см состава *Ц:П* = 1:3. При изготовлении образцов без воздухововлекающих добавок изменяли *B/B* отношение в пределах 0,2–0,3 и дозировку микрокремнезема от 0 до 20% от массы цемента, добавка суперпластификатора обеспечивала постоянную удобоукладываемость бетонной смеси.

Образцы-балочки после изготовления и твердения, при температуре 20 ±2 °С и относительной влажности воздуха не менее 90%, в течение 25 суток на трое суток погружали в 5 процентный водный раствор поваренной соли, после чего испытывали контрольные образцы, а остальные подвергали циклическому замораживанию в кюветах с 5 процентным раствором хлорида натрия при –50 °С и оттаиванию при +20 °С. Средние результаты испытания прочности образцов при сжатии и при изгибе (внутрисерийный коэффициент вариации прочности не превышал 14,7%) после различного числа циклов приведены в **табл. 4, 5**.

По результатам определения прочности при сжатии выдержали циклическое замораживание:

- 60 циклов — образцы с *B/B* = 0,2 + 10% МК, с *B/B* = 0,25 с 10 и 20% МК;
- 50 циклов — образцы с *B/B* = 0,3 + 10% МК;
- 40 циклов — образцы с *B/B* = 0,25 без МК;
- 20 циклов — образцы с *B/B* = 0,3 + 20% МК.

По результатам испытания прочности при изгибе выдержали:

- 60 циклов — образцы с *B/B* = 0,2 + 10% МК, с *B/B* = 0,25 + 20% МК;
- 20 циклов — образцы с *B/B* = 0,25 + 10% МК;
- 10 циклов — образцы с *B/B* = 0,3 + 10% МК.

Накопление остаточных деформаций расширения образцов мелкозернистого бетона в процессе циклического замораживания представлено на **рис. 9**.

Наиболее стойкими оказались образцы под № 1 — *B/B* = 0,2, 10% МК и под № 4 — *B/B* = 0,25, 20% МК, следовательно, для обеспечения высокой морозостойкости необходима пуццолановая добавка, дозировка которой повышается с увеличением *B/B*. Замена части цемента на микрокремнезем вызывает рост отношения $R_{изг}/R_{сж}$ при любых значениях *B/B*, что способствует повышению трещиностойкости бетона.

Для определения оптимальной дозировки добавки микрокремнезема, обеспечивающей максимальную морозостойкость бетона, изготавливались на ПЦ 500 Д0 образцы бетона из бетонной смеси

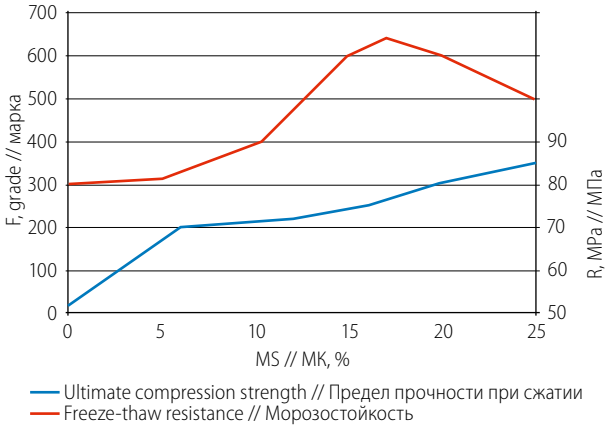


Fig. 10. Impact of microsilica dosage (% of the cement weight) on the initial strength and freeze-thaw resistance of concrete

Рис. 10. Влияние дозировки микрокремнезема (% от массы цемента) на начальную прочность и морозостойкость бетона

performed on samples with various microsilica content to determine the strength loss. By the results of the tests, the freeze-thaw resistance grade of the concrete was assigned. The result of initial strength tests and freeze-thaw resistance grade of the concrete (F2) are shown in **Fig. 10**.

The obtained results show that the initial strength of concrete increases as the dosage of the pozzolan admixture increases. The freeze-thaw resistance of the concrete also increases as the dosage of the microsilica admixture increases, but it starts declining after reaching the maximum.

The increase of the freeze-thaw resistance of road concrete without air entrainment may be explained by the following reasons:

Adding microsilica contributes to formation of low-basic hydrosilicates of the *C-S-H* (I) type, which have greater stability and strength as compared to high-basic ones due to a greater share of the strong syloxane link *Si-O-Si* and a smaller share of the weak ion link *Ca-O*.

Adding microsilica changes the contact area of the filler with cement stone, it has fewer calcium hydroxide crystals and high density. Low-basic gel calcium hydrosilicates have greater stability and relaxation capacity, which reduces the number of structure microdefects and the concentration of stresses in these defects.

The fine pore structure of hydrosilicate gel reduces ice formation in these defects.

In our opinion, the existence of the maximum in microsilica dosage may be due to the fact that greater dosage may cause partial decomposition of low-basic calcium hydrosilicates due to the decrease of $Ca(OH)_2$ concentration in the pore liquid. According to our data, when the microsilica dosage is 20% or more of the cement weight, the content of $Ca(OH)_2$ in cement stone with $w/w = 0.3$ does not exceed 0.5% by weight, and at smaller w/w values, no Portlandite presence is recorded.

с постоянным *В/Ц* = 0,28 при постоянном расходе цемента с содержанием микрокремнезема от 0 до 25% от массы цемента. Введение микрокремнезема производилось совместно с суперпластификатором за счет снижения расхода заполнителей без изменения отношения мелкого заполнителя к крупному. Образцы после 28 суток нормального твердения насыщались 5 процентным водным раствором поваренной соли, часть испытывалась для определения начальной прочности бетона, а остальные подвергались испытанию морозостойкости по ГОСТ 10060 по третьему ускоренному способу — замораживание производилось при −505 °С в кювете при погружении в 5 процентным раствором поваренной соли, оттаивание производилось при +182 °С также в кювете, погружаемой в 5 процентный раствор хлорида натрия. После различного количества циклов производилось испытание прочности на сжатие образцов с различным содержанием микрокремнезема для определения потери прочности. По результатам испытания назначалась марка бетона по морозостойкости. Результаты испытания начальной прочности бетона и марки по морозостойкости F2 приведены на **рис. 10**.

Из полученных результатов видно, что начальная прочность бетона возрастает с увеличением дозировки пуццолановой добавки. Морозостойкость бетона также растет с повышением добавки микрокремнезема, но, достигая максимума, она начинает падать.

Повышение морозостойкости дорожного бетона без воздухововлечения можно объяснить следующими причинами:

Введение микрокремнезема способствует образованию повышенного количества низкоосновных гидросиликатов кальция типа *C-S-H* (I), которые обладают большей стабильностью и прочностью по сравнению с высокоосновными из за увеличения в них доли сильной силоксановой связи *Si-O-Si* и уменьшения доли слабой ионной связи *Ca-O*.

Введение микрокремнезема изменяет контактную зону заполнителя с цементным камнем, в ней уменьшается количество кристаллов гидроксида кальция и повышается плотность.

Низкоосновные гелеобразные гидросиликаты кальция характеризуются повышенной стабильностью и релаксационной способностью, что снижает количество микродефектов структуры и концентрацию напряжений в этих дефектах.

Тонкопористая структура гидросиликатного геля уменьшает льдообразование в порах бетона.

Наличие максимума в дозировке микрокремнезема, по нашему мнению, может быть следствием того, что при большей дозировке возможно частичное разложение низкоосновных гидросиликатов кальция из за снижения концентрации $Ca(OH)_2$

General conclusions

1. At cyclic freezing, cement stone does not simply change its density at compression; initially the strength of samples that are frozen in cycles exceeds that of control samples, and then after a greater number of cyclic freezes, destruction of various intensity occurs.

2. No ice is formed at first freezing of cement stone samples with a *w/c* ratio of 0.35 or less, but after some number of cycles, expansion deformations appear as the cement stone is frozen, which corresponds to the ice formation in macrocapillaries.

3. Pozzolanization reduces lime leaching at cyclic freezing of cement stone and helps slow the ageing processes in cement gel down, which preserves the highly dispersed structure of cement stone and increases its resistance to cyclic impacts.

4. When a water-saturated concrete sample is frozen in open air, expansion deformations are noted during ice formation in macrocapillaries at a temperature of minus 4–6 °C, and in microcapillaries, at a temperature of minus 30–40 °C, and also during thawing because the thermal expansion factor of ice is greater than that of concrete. Air entrainment helps reduce the water pressure in microcapillaries as ice is formed in big capillaries, but it does not prevent destruction due to two other reasons.

5. When concrete samples are frozen in water or sodium chloride solutions, ice formation is recorded in a broad range of temperatures, and there is no reduction of water pressure at ice formation in macrocapillaries, in which case the role of air entrainment in raising the freeze-thaw resistance of concrete is likely to decrease.

6. It is possible to produce concretes with high freeze-thaw resistance without air entrainment by adding microsilica and reducing the w/w ratio. It was found that the optimal amount of added microsilica should not exceed 15–17% of the cement weight.

References

1. *Kobayashi M., Nakakuro E., Kodama K., Negami S.* Freez-Thaw Resistance of Superplasticized Concrete/Development in the Use of Superplasticizers. Spesial Publication 68 ACI–Detroit, 1981. P. 269–282.

2. Демпфирующие компоненты для повышения ударной стойкости и морозостойкости бетона/В. В. Бабков, А. В. Попов, Г. С. Колесник и др. // Совершенствование технологии производства бетонов повышенной прочности и долговечности. Уфа, 1985. С. 18–20.

в поровой жидкости. По нашим данным, при дозировке микрокремнезема 20% и более от массы цемента содержание $Ca(OH)_2$ в цементном камне с B/B = 0,3 не превышает 0,5% по массе, а при меньших значениях B/B — не фиксируется наличие портландита.

Общие выводы

1. При циклическом замораживании цементный камень не однозначно изменяет прочность при сжатии: первоначально прочность циклически замораживаемых образцов превышает прочность контрольных образцов, а затем с увеличением числа циклических замораживаний следует деструкция различной интенсивности.

2. При первом замораживании образцов цементного камня с $B/Ц$ = 0,35 и менее не образуется лед, однако через какое то количество циклов отмечается при замораживании появление деформаций расширения цементного камня, соответствующее льдообразованию в макрокапиллярах.

3. Пуццоланизация уменьшает выщелачивание извести при циклическом замораживании цементного камня и способствует замедлению процессов старения цементного геля, что сохраняет тонкодисперсную структуру цементного камня и повышает его стойкость к циклическим воздействиям.

4. При замораживании водонасыщенного образца бетона на воздухе отмечаются деформации расширения при льдообразовании в макрокапиллярах при температуре минус 4–6 °C, в микрокапиллярах при температуре минус 30–40 °C, а также в процессе оттаивания за счет большего коэффициента термического расширения льда, чем у бетона. Воздухововлечение способствует снижению давления воды в микрокапиллярах при образовании льда в крупных капиллярах, но не предотвращает деструкцию за счет двух других причин.

5. При замораживании образцов бетона в воде или в растворах поваренной соли льдообразование фиксируется в широком интервале температур, не происходит снижения давления при льдообразовании в макрокапиллярах, вероятно при этом роль воздухововлечения в повышении морозостойкости бетона снижается.

6. Без воздухововлечения удается получить высокоморозостойкие бетоны при введении добавки микрокремнезема и снижении B/B-отношения. Выявлено, что оптимум добавки микрокремнезема не должен превышать 15–17% от массы цемента.

[1]**Wang W.,** Ph.D., Engineer, Department manager;
[2]**Deng Z.M.S.,** Engineer, Department manager;
[3]**Fu L.,** Ph.D., Senior engineer, Managing director; Shanghai Sunrise Polymer Material Co., Ltd., Shanghai Engineering Research Center of Construction Admixtures (CAERC), Shanghai, P.R. China

HOW TO WEAKEN THE SENSITIVITY OF POLYCARBOXYLATE-TYPE SUPERPLASTICIZER WITH CLAY-BEARING AGGREGATES

[1]**Ван В.,** доктор наук, инженер, менеджер отдела;
[2]**Ден З.М.С.,** инженер, менеджер отдела;
[3]**Фу Л.,** доктор наук, старший инженер, управляющий директор, Шанхайский инженерно-исследовательский центр строительных добавок, Шанхай, КНР

КАК СНИЗИТЬ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПОЛИКАРБОКСИЛАТНОГО СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА К ЗАПОЛНИТЕЛЯМ, СОДЕРЖАЩИМ ПРИМЕСИ ГЛИНЫ

Abstract

The dosage efficiency of polycarboxylate-type superplasticizer (**PCE**) was severely diminished in presence of clay-bearing aggregates. Adsorption of PCE and PVA on bentonite were investigated with respect to tailoring molecular structure and competitive adsorption to find effective methods for weakening the sensitivity of PCE with clay-bearing aggregates. The results indicated that **TPEG**-based PCE (isopentenyl polyethylene glycol) has more excellent clay tolerance than **MPEG**-based PCE (methoxy polyethylene glycol). Increasing carboxyl density of main chain and side chain length of side chain of PCE molecule is favorable for weakening the sensitivity of PCE with clay-bearing aggregates. PVA can serve as sacrificial agent to weaken the PCE consumption caused by clay based on the severe competitive adsorption between PVA and PCE onto bentonite.

Key words: *polycarboxylate; superplasticizer; poly vinyl alcohol; bentonite; adsorption; concrete.*

1 Introduction

During the past few decades a worsening situation has been witnessed, which is about a growing dependency on manufactured sands caused by increasing regulatory pressure coupled with diminishing availability of naturally local occurring sands as fine aggregates in concrete or mortar. Generally, the presence of microfines especially clay as impurities is always considered harmful in concrete or mortar, e. g.

Аннотация

Эффективность поликарбоксилатных суперпластификаторов (**PCE**) существенно падает при использовании заполнителей с примесями глин. В рамках поиска эффективных способов снижения чувствительности PCE к глинистым примесям была исследована адсорбция PCE и поливинилового спирта (PVA) бентонитом в зависимости от модификации их молекулярной структуры и конкурентной адсорбции. Результаты показали, что PCE на основе **TPEG** (изопентинилполиэтиленгликоля) намного меньше чувствительны к глине, чем PCE на основе **MPEG** (метоксиполиэтиленгликоля). Повышение плотности карбоксильных групп в главной цепи и увеличение длины боковой цепи молекулы PCE благоприятно сказываются на чувствительности PCE к глинистым примесям. PVA может служить «жертвенной» добавкой для снижения поглощения PCE глиной, что обусловлено конкурентной адсорбцией PVA и PCE бентонитом.

Ключевые слова: *поликарбоксилат; суперпластификатор; поливиниловый спирт; бентонит; адсорбция; бетон.*

1 Введение

В течение последних десятилетий зависимость от качества дробленого песка возрастает все больше и больше из-за ужесточения нормативов и сокращения запасов местных природных песков, входящих в состав бетона или строительного

Fig. 1. Manufactured sands before and after washing
Рис. 1. Дроблёный песок исходный и после помывки

increasing the water demand to provide a concrete or mortar of given workability [1], damaging the rheological property of concrete or mortar after absorbing water and swelling [2], weakening the bond between the cement paste and aggregates [3], especially diminishing the dosage efficiency of superplasticizers [4]. That is ascribed to the presence of microfines such as limestone [5, 6], clay powder [7–9], etc. in manufactured sand obstructing superplasticizers from dispersing cement particles.

As is known from engineering and research [7–9], the microfines in manufactured sands consume a large amount of PCE which makes cement particles not to be dispersed well, and the initial workability of concrete is compromised to a large extent, in which bentonite-based clay influences concrete workability most seriously. Our researches indicated that PCE molecules are adsorbed onto bentonite particles by surface adsorption and interlayer intercalation [10, 11].

Based on the previous research, interaction of MPEG and TPEG-based PCEs with bentonite was investigated by adsorption and zeta potential test. The flowability of mortar and concrete with bentonite were also tested to evaluate the sensitivity of PCEs synthesized to clay. In addition, competitive adsorption of PVA with PCE was carried out to elucidate if it is possible to find a sacrificial agent to weaken the adverse effect caused by clay.

2 Materials and methods

2.1 Materials

MPEG and TPEG-based PCEs were synthesized by radical polymerization in advance, and their chemical structures are listed in **Fig. 2** and **Table 1**. Natural bentonite was supplied by Huangshan Baiyue Activated Clay Co., Ltd. It was crushed, ground, sieved through a 200-mesh sieve and dried at 105 °C in an oven for 2h prior to use. Its physicochemical index can be found elsewhere [11]. Cement, P·O42.5, was supplied by Shanghai

раствора в качестве мелкого заполнителя. Наличие в бетоне или строительном растворе примесей, особенно глины, всегда рассматривалось как нежелательное, т. к. они являются причиной повышения водопотребности при обеспечении требуемой удобоукладываемости бетонной или растворной смесей [1], ухудшения реологических показателей из-за поглощения примесями воды [2], снижения прочности сцепления между цементным камнем и заполнителем [3], и особенно могут быть причиной снижения эффективности суперпластификатора [4]. Все эти процессы являются следствием наличия в песке микрочастиц, таких как известняк [5, 6], глина [7–9] и т. п., которые препятствуют вступлению в химическую реакцию суперпластификатора с диспергированными частицами цемента.

Как отмечено в исследованиях [7–9], микрочастицы глины в песке «съедают» PCE, или вызывают их повышенный расход, что приводит к плохой диспергируемости частиц цемента, и начальная подвижность в значительной степени снижается, причем бентонитовая глина оказывает наибольшее влияние. Наши исследования показали, что молекулы PCE адсорбируются частицами бентонита как на поверхности, так и внедряясь между слоями [10, 11].

С учетом опыта предыдущих исследований, взаимодействие между PCE-пластификаторами на основе TPEG / MPEG и бентонитом было изучено нами методом определения адсорбции и дзета-потенциала. Для оценки чувствительности синтезированных PCE-пластификаторов к глине было также исследовано влияние бентонита на подвижность растворных смесей. Кроме того, была проведена оценка конкурентной адсорбции поливинилового спирта PVA и PCE с целью поиска «жертвенного» компонента для снижения отрицательного влияния глины.

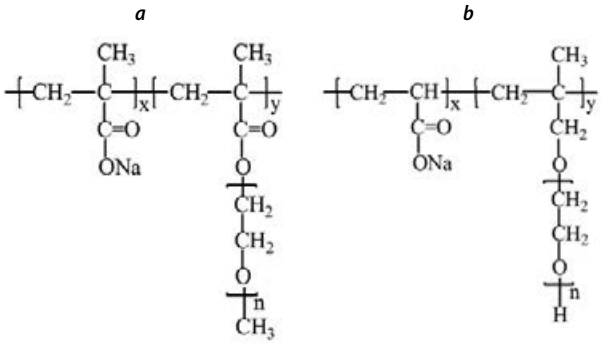


Fig. 2. Chemical structure of PCEs :
a — MPEG-based PCE; *b* — TPEG-based PCE
Рис. 2. Химическая структура PCE-пластификаторов:
a —на основе MPEG; *b* — на основе TPEG

Table 1. Molecular structure of PCEs
Таблица 1. Молекулярная структура PCE-пластификаторов

Sample/Item // Образец/Проба		Mxxx-1	Mxxx-2	Mxxx-3	Mxxx-4	Mxxx-5	Mxxx-6
$m_{MAA}/ (m_{MAA+} m_{MPEG})$		6,44%	12,10%	17,11%	21,58%	25,60%	29,22%
n_{MAA}/n_{MPEG}	M400	0,32	0,64	0,96	1,28	1,6	1,92
	M1000	0,80	1,60	2,40	3,20	4,00	4,80
Sample/Item // Образец/Проба		Txxx-1	Txxx-2	Txxx-3	Txxx-4	Txxx-5	Txxx-6
$m_{AA}/ (m_{AA+} m_{TPEG})$		4,58%	6,72%	8,76%	10,71%	12,59%	14,38%
n_{AA}/n_{TPEG}	T1200	0,80	1,20	1,60	2,00	2,40	2,80
	T2400	1,60	2,40	3,20	4,00	4,80	5,60
	T4000	2,67	4,00	5,33	6,67	8,00	9,33

Mxxx-y and y-Txxx relate to PCE on the base of MPEG-and TPEG correspondingly // Mxxx-y и Txxx-y относятся к PCE на основе MPEG-и TPEG соответственно.

Table 2. Main chemical composition of cement used
Таблица 2. Основной химический состав использованного цемента

Chemical composition (wt%) // Химический состав, (% масс.)									LOI (wt%) // ППП*/ (% масс.)
SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	Ti_2O	MnO	
23,40	8,06	57,60	3,12	2,04	0,64	0,25	0,33	0,17	1,34

**/ ППП — потеря <массы> при прокаливании (Примеч. пер.)*

Seal Cement Group Co., Ltd. Its chemical composition was listed in **Table 2**.

2.2 Methods

2.2.1 Adsorption studies

Adsorption experiments were carried out by using a batch technique. The test method can be found elsewhere [10].

Competitive adsorption of PVA with PCE was carried out by testing the adsorption amount of PCE with different concentration of PVA solution (0.025 g/L, 0.05 g/L, 0.10 g/L, 0.15 g/L, 0.40 g/L and 0.60 g/L).

2.2.2 Zeta potential

The zeta potentials of bentonite suspensions were measured by a ZEN3600 Zeta Potential Analyzer (Malvern, UK). The clay concentration in the suspension was kept as 0.05 wt % in the zeta potential measurements. The suspensions were shaken for 30 min, and then the zeta potential measurements were conducted. The zeta potential value for each sample was taken as an average of 24 measurements.

2.2.3 Mortar test

Cement mortars were made by mixing cement, fine aggregates, bentonite (2.0% bwoc) and polymer solutions.

2 Материалы и методы

2.1 Материалы

Методом радикальной полимеризации были синтезированы PCE-пластификаторы на основе MPEG и TPEG, химическая и молекулярная структура которых представлена на **рис. 2** и в **табл. 1** соответственно. В качестве примеси глины использовался природный бентонит компании Huangshan Baiyue Activated Clay Co., Ltd., который перед использованием дробился, измельчался, после чего производилось просеивание через сито №200, затем песок подвергался сушке при 105 °C в течение 2 часов. Его физико-химический индекс приведен в работе [11]. В исследовании использовался цемент марки P·O42.5, предоставленный компанией Shanghai Seal Cement Group Co., Ltd., химический состав которого приведен в **табл. 2**.

2.2 Метод

2.2.1 Исследование адсорбции

Для экспериментов по адсорбции был проведен отбор проб из партии цемента и бентонита. Методика испытания приведена в [10].

Конкурентная адсорбция поливинилового спирта и PCE исследовалась путем определения величины адсорбции при различной концентрации раствора PVA (0,025 г/л, 0,05 г/л, 0,10 г/л, 0,15 г/л, 0,40 г/л и 0,60 г/л).

ALITmix

СУХИЕ СМЕСИ ДЛЯ ПРОФЕССИОНАЛОВ

- ЗАЩИТНЫЕ
- РЕМОНТНЫЕ
- ГИДРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ
- КОНСТРУКЦИОННЫЕ
- МОНТАЖНЫЕ

Мы помогали строить:

Третье транспортное кольцо. Москва • Ушаковская развязка. Санкт-Петербург • Здание Сената и Синода. Санкт-Петербург • Ладожский вокзал. Санкт-Петербург • Московская кольцевая автодорога • Екатерининский дворец. Пушкин • Фонтанная группа у Финляндского вокзала • Кольцевая автодорога. Санкт-Петербург • Меньшиковский дворец. Ораниенбаум • Мост через Кольский залив. Мурманск • Петербургский метрополитен • 1-й железобетонный мост в России через р. Охта и др.

Заказ смесей на сайте: www.alitmix.ru

Возрождая традиции

The mixing procedure was as follows: (1) cement and fine aggregate were added into the bowl and mixed in a Hobart mixer at a low speed for 1 min, (2) the polymer solution was added into the mixture and mixed at low speed for 1.5 min, (3) stopping the mixer, quickly scraping down into the batch any mortar adhered on the side of the bowl, then starting the mixer and keep on mixing for another 1 min at medium speed. The fluidity was measured at 20 °C by pulling out spread of the mortar from a cone of top diameter of 50 mm, bottom diameter of 100 mm and height of 150 mm. The spread was the average of two perpendicularly crossing diameters.

3 Results and discussions

3.1 Comparison in the adsorption of MPEG and TPEG-based PCE onto bentonite

Based on the conclusion of intercalation of PCE molecules into bentonite interlayer [11], PCEs with different carboxyl density and side chain length were synthesized to investigate if it is possible to decrease the sensitivity of PCE to bentonite by changing its molecular structure.

The variation in adsorption amount of PCE were shown in **Fig. 3**. For MPEG-based PCE (**Fig. 3a**), adsorption amount of PCE decreased totally with increasing carboxyl density, and when nMAA/nMPEG increased to 0.96 (M400-3), 2.40 (M1000-3) respectively the decreasing trend of adsorption amount slowed down. The affinity between anionic bentonite and anionic PCE was mainly realized by intercalation of EO side chains into bentonite interlayers. When the carboxyl density of PCE main chain increased, the repelling force between adsorbate molecules and adsorbent particles increased correspondingly. The intercalation of side chains into bentonite interlayer became more difficult and the adsorption amount decreased. When molecular weight of side chain increased from 400 to 1000 with a certain carboxyl density, the adsorption amount had a little reduction (shown in **Fig. 3a**). That was because the enlargement of side chain size was unfavorable for the intercalation.

For TPEG-based PCE (**Fig. 3b**), the variation in adsorption amount of PCE with carboxyl density and side chain increasing was similar to MPEG-based PCE. However, adsorption amount of ether-based PCE onto bentonite was much less than that of TPEG-based PCE. The adsorption amount of ether-based PCE ranged from 15 to 30 mg/g with comparison to 75-120mg/g for MPEG-based PCE in our experiment. The MPEG-based PCE was synthesized with methoxy polyethylene glycol methacrylate (MPEG) as macromonomer and methacrylic acid as comonomer, and the TPEG-based PCE was synthesized with isoamyl alcohol polyoxyethylene ethers (TPEG) as macromonomer and methacrylic acid as comonomer. The methyl groups in MPEG-based PCE has strong shielding effect on negatively charged carboxyl groups. Otherwise, the carboxyl groups in TPEG-based PCE will play effective

2.2.2 Дзета-потенциал

Дзета-потенциал суспензий бентонита измерялся с помощью анализатора ZEN3600 фирмы Malvern (Великобритания). При этом концентрация глины в суспензии поддерживалась равной 0,05% массы. Перед измерениями суспензию взбалтывали в течение 30 мин. В качестве значения дзета-потенциала для каждого образца принималась средняя величина из 24 измерений.

2.2.3 Испытание строительного раствора

Строительные растворы готовились путем смешивания цемента, мелкого заполнителя, бентонита (2,0% [от массы цемента]) и раствора полимера. Перемешивание проводили в следующем порядке: (1) цемент и мелкий заполнитель помещали в чашу смесителя фирмы *Hobart* и перемешивали при низкой скорости в течение 1 мин; (2) в смесь добавляли раствор полимера и перемешивали при низкой скорости в течение 1,5 мин; (3) затем смеситель останавливали, быстро счищали в перемешанную массу растворную смесь, налипшую на стенки чаши, снова включали смеситель и в течение 1 мин перемешивали при средней скорости. Подвижность растворной смеси измеряли при 20 °C по расплыву конуса с верхним и нижним диаметром 50 и 100 мм соответственно и высотой 150 мм. За величину расплыва принимали среднее значение из двух измерений нижнего диаметра во взаимно перпендикулярных направлениях.

3 Результаты и обсуждение

3.1 Сравнение адсорбции бентонитом PCE-пластификатора на основе MPEG и TPEG

Основываясь на предположении об интеркаляции молекул PCE в межслоевое пространство бентонита [11], были синтезированы PCE-пластификаторы с различной плотностью карбоксильных групп и длиной боковой цепи с целью исследовать возможность понизить чувствительность PCE к бентониту путем изменения молекулярной структуры пластификатора.

Изменение величины адсорбции PCE показано на **рис. 3**. Для PCE на основе MPEG (**рис. 3а**) величина адсорбции пластификатора во всех случаях уменьшается по мере повышения плотности карбоксильных групп, хотя при повышении величины nMAA/nMPEG до 0,96 (M400-3) и 2,40 (M1000-3) тенденция к уменьшению величины адсорбции ослабляется. Сходство между анионным бентонитом и анионным PCE проявляется в основном в интеркаляции этиленоксидных боковых цепей в межслоевые пространства бентонита. По мере повышения плотности карбоксильных групп в главной цепи

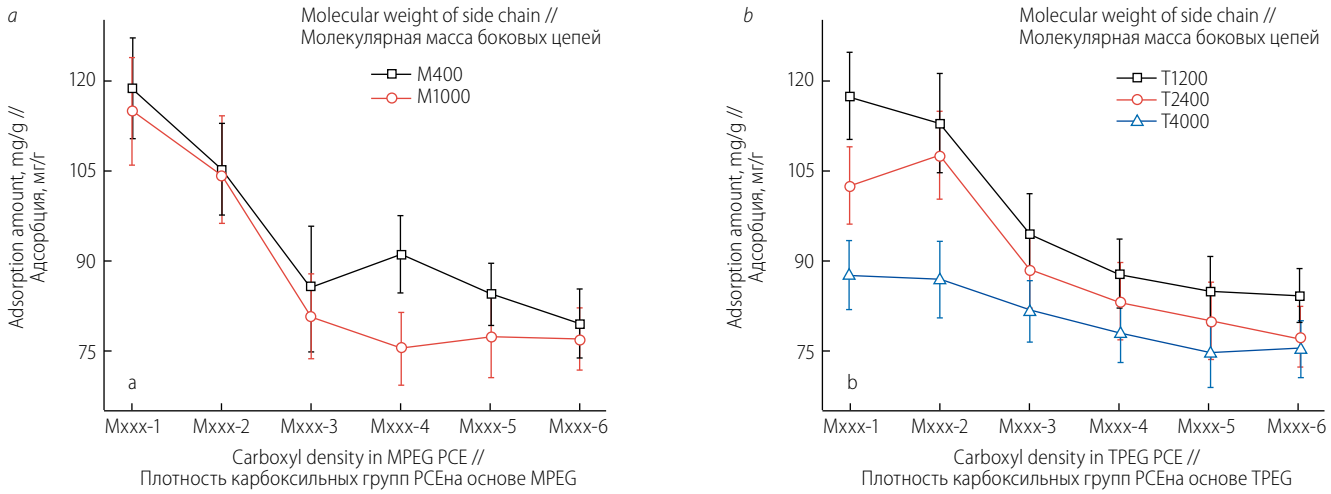


Fig. 3. Comparison in adsorption amount of PCEs onto bentonite (*a*) MPEG-based PCE, (*b*) TPEG-based PCE)
Рис. 3. Сравнение величины адсорбции бентонитом PCE-пластификаторов на основе MPEG (*a*) и TPEG (*b*)

electrostatic repulsion between the polymer and bentonite particles, resulting in the reduction in adsorption amount.

3.2 The variation in zeta potentials of bentonite suspension with MPEG and TPEG-based PCE

The variation in zeta potentials of bentonite suspension with MPEG/TPEG-based PCE were shown in **Fig. 4**. The zeta potential decreased with increasing carboxyl density of PCE (from Mxxx-1 to Mxxx-6 and from Txxx-1 to Txxx-6). With the same carboxyl density, longer side chain is favorable for increasing zeta potential of bentonite particles. The decrement in the zeta potential of bentonite particle with increasing PCE carboxyl density was ascribed to the adsorbed PCE molecules onto the particle surface which enhance the electronegativity of electrical double layer. However, the increment in side

соответственно возрастает сила отталкивания между молекулами адсорбата и частицами адсорбента. Интеркаляция боковых цепей в межслоевое пространство бентонита затрудняется, и величина адсорбции уменьшается. Когда молекулярная масса боковой цепи увеличивается с 400 до 1000 при одинаковой плотности карбоксильных групп, величина адсорбции несколько уменьшается (см. **рис. 3а**). Это является причиной негативного влияния увеличения длины боковой цепи на интеркаляцию.

В случае PCE на основе TPEG (**рис. 3b**) изменение величины адсорбции PCE в зависимости от плотности карбоксильных групп и увеличения боковой цепи было аналогично ее изменению в случае PCE на основе MPEG. Однако величина адсорбции бентонитом PCE на основе эфира была существенно меньше, чем в случае PCE на основе

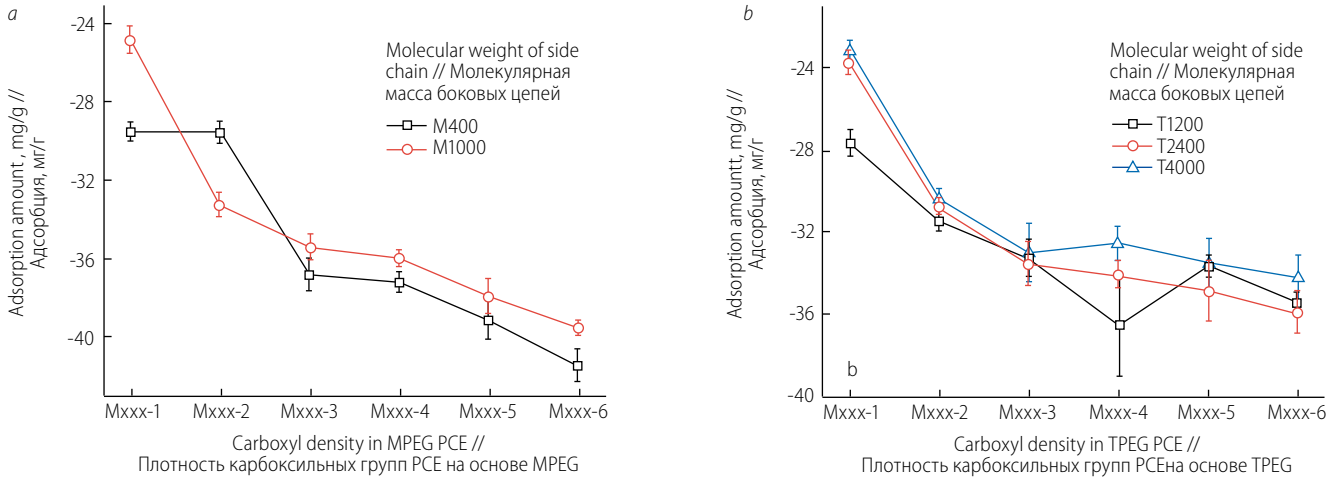


Fig. 4. Effect of PCE on zeta potential of bentonite suspension: *a* — MPEG-based PCE; *b* — TPEG-based PCE)
Рис. 4. Влияние PCE на основе MPEG (*a*) /TPEG (*b*) на дзета-потенциал бентонитовой суспензии

chain will shield the negative charge of carboxyl group, resulting in the increment in zeta potential of bentonite particles.

3.3 Performance difference of MPEG and TPEG-based PCE in Mortar fluidity with bentonite

The variation in cement mortar with 2% bwoc bentonite with PCE above was shown in **Fig. 5** (water/cement ratio — 0.49, sand/cement ratio — 2.07, PCE dosage — 0.40% bwoc). For MPEG-based PCE, the fluidity increased firstly and then decreased with increasing carboxyl density. However, the effect of side chain size with the same carboxyl density on fluidity didn't show regular trend. For TPEG-based PCE, mortar fluidity increased with increasing carboxyl density with the same side chain length. That is because the increase of carboxyl density lowered the harmful loss caused by bentonite, and cement particles were dispersed well. In addition, mortar fluidity increased with increasing side chain length with same carboxyl density. With side chain length increasing, adsorption amount of PCE onto bentonite decreased, meanwhile, the steric hindrance of PCE molecules on cement particle surface decreased the agglomeration trend and improved the fluidity of cement mortar.

3.4 Clay tolerance of MPEG and TPEG-based PCE in concrete with clay-bearing aggregates

Concrete experiments were carried out to evaluate the clay tolerance of PCE. The concrete mix is listed in **Table 3**. The sand used in the experiment is manufactured sand with 13% of clay. The concrete workability was shown in **Table 4**.

TPEG. В наших экспериментах величина адсорбции находилась в пределах 15–30 мг/г в случае PCE на основе эфира по сравнению с 75–120 мг/г для PCE на основе MPEG. PCE на основе MPEG/TPEG были синтезированы с использованием MPEG и TPEG в качестве макромономера и метакриловой кислоты в качестве сомономера. Метильные группы в PCE на основе MPEG оказывают сильное экранирующее действие на отрицательно заряженные карбоксильные группы. С другой стороны, карбоксильные группы в PCE на основе TPEG вызывают сильное взаимное отталкивание полимера и частиц бентонита, что приводит к уменьшению величины адсорбции.

3.2 Изменение дзета-потенциала бентонитовой суспензии с PCE на основе MPEG/TPEG

Изменение дзета-потенциала бентонитовой суспензии с PCE на основе MPEG/TPEG представлено на **рис. 4**. Дзета-потенциал уменьшается с повышением плотности карбоксильных групп в PCE (от Mxxx-1 до Mxxx-6 и от Txxx-1 до Txxx-6). При одной и той же плотности карбоксильных групп более длинные боковые цепи благоприятно сказываются на повышении дзета-потенциала частиц бентонита. Уменьшение дзета-потенциала частиц бентонита с повышением плотности карбоксильных групп в PCE приписывается адсорбированным на поверхности частиц молекулам PCE, которые повышают электроотрицательность двойного электрического слоя. Однако увеличение длины боковой цепи должно экранировать отрицательный заряд карбоксильной группы, приводя к возрастанию дзета-потенциала частиц бентонита.

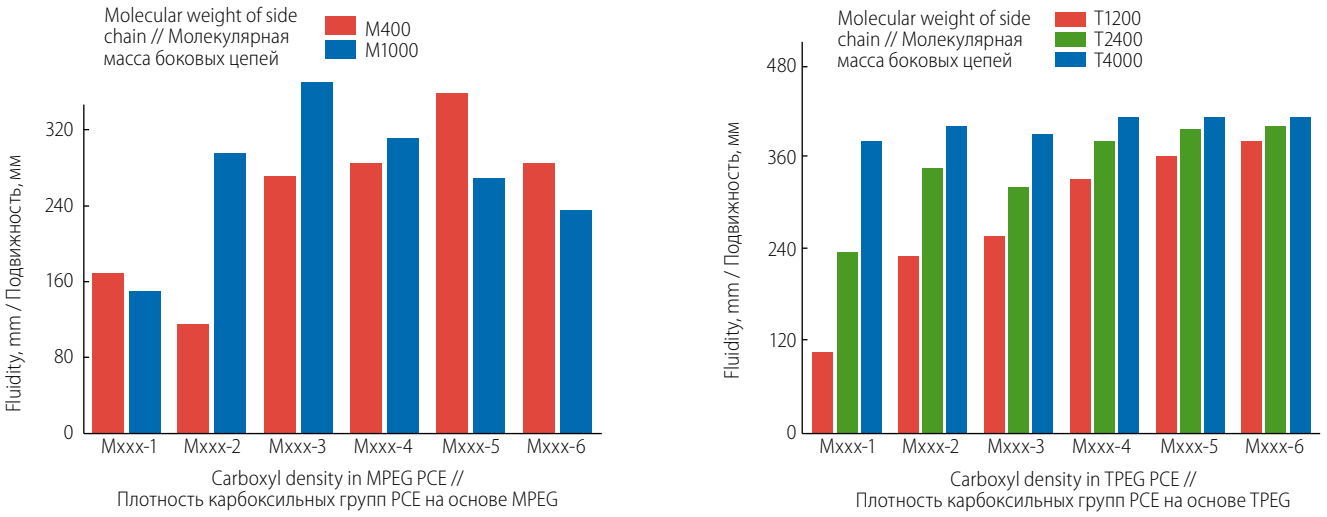


Fig. 5. Effect of PCE on the fluidity of cement mortar with bentonite
Рис. 5. Влияние PCE на подвижность цементных растворных смесей с добавкой бентонита

Fig. 6. Concrete workability
Рис. 6. Удобоукладываемость бетонной смеси

For the MPEG-based PCE, the concrete slump is only 140–160 mm. The mix almost had no flowability. This means the MPEG-based PCE is of great sensitivity to clay-bearing aggregates. Otherwise, with the same dosage of TPEG-based PCE, the concrete mix showed excellent workability (see **Fig. 6**), which indicated TPEG-based PCE is more clay-tolerant than MPEG-based PCE. In addition, improving side chain length of PCE molecules is favorable for decreasing its sensitivity to clay. This is in accordance with the mortar results in 3.3.

3.5 Improving clay tolerance of PCE with PVA as sacrificial agent

The competitive adsorption isotherms of PCE with different concentrations of PVA onto bentonite were shown in **Fig. 7**. The adsorption amount of PCE decreased with the increment in PVA concentration, indicating that there existed competitive adsorption behavior between PVA molecules and PCE molecules. The variation trend in adsorption amount of isotherms with certain PVA concentration were different. When PVA concentration was less than 0.15 g/L, PCE adsorption amount increased firstly and then slowed down gradually until it reached a platform. When PVA concentration was more than 0.40 g/L, PCE adsorption amount increased at the beginning and then decreased without reaching equilibrium, which indicated that competitive adsorption behavior aggravated due to exchanging of PVA molecules with PCE molecules adsorbed on bentonite [12].

3.3 Различия в эффективности влияния PCE на основе MPEG/TPEG на подвижность строительного раствора с бентонитом

Влияние указанных выше PCE-пластификаторов на подвижность цементной растворной смеси с 2% (от массы цемента) бентонита представлено на **рис. 5** (при В/Ц = 0,49, отношение песок/цемент — 2,07, добавка PCE — 0,40% [от массы цемента]). В случае PCE на основе MPEG при увеличении плотности карбоксильных групп подвижность сначала возрастает, а затем снижается. Однако при той же плотности карбоксильных групп длина боковой цепи на подвижность влияет неодинаково. В случае PCE на основе TPEG подвижность растворной смеси повышается с ростом плотности при постоянной длине боковой цепи. Это объясняется тем, что повышение плотности карбоксильных групп снижает вредное влияние бентонита и частицы цемента хорошо диспергируются. Кроме того, при одинаковой плотности карбоксильных групп подвижность растворной смеси возрастает с увеличением длины боковой цепи. При увеличении длины боковой цепи величина адсорбции PCE бентонитом уменьшается, между тем как стерическая изоляция молекул PCE на поверхности частиц цемента снижает тенденцию к агломерации и улучшает подвижность растворной смеси.

3.4 Чувствительность PCE на основе MPEG/TPEG к глинистым примесям в бетонной смеси

Эксперименты с бетонной смесью проводились для оценки чувствительности PCE к глине. Состав бетонной смеси приведен в **табл. 3**. Использованный в экспериментах песок представлял собой песок с 13% глины. Данные по удобоукладываемости бетонной смеси приведены **в табл. 4**.

В случае PCE на основе MPEG осадка конуса бетонной смеси составляла всего лишь 140–160 мм. Смесь почти не обладала подвижностью. Это означает, что PCE на основе MPEG обладает высокой чувствительностью к примесям глины. С другой стороны, при той же самой дозе PCE на основе TPEG бетонная смесь проявляет превосходную удобоукладываемость (см. **рис. 6**), что указывает на меньшую чувствительность PCE на основе TPEG к глинистым включениям по сравнению с PCE на основе MPEG. Кроме того, увеличение длины боковой цепи молекул PCE благоприятно сказывается на уменьшении их чувствительности к глине. Это согласуется с результатами, полученными при исследовании строительных растворов (см. п. 3.3).

3.5 Снижение чувствительности PCE к глине с помощью PVA в качестве «жертвенной» добавки

Изотермы конкурирующей адсорбции PCE бентонитом при различной концентрации

Table 3. Concrete mix
Таблица 3. Состав бетонной смеси

Material // Материал	Cement // Цемент	Slag // Шлак	Fly ash // Зола-унос	Sand // Песок	Gravel // Гравий	Water // Вода
kg/m³ // кг/м³	360	72	48	725	887	157

Table 4. Concrete workability with clay-bearing aggregates
Таблица 4. Удобоукладываемость бетонной смеси на заполнителях с примесями глины

No // п. п	PCE // PCE	Dosage, % // Содержание, %	Initial slump / Flow // Начальная осадка конуса / Расплыв конуса		1 hour slump/Flow // Осадка конуса (1 час) / Расплыв конуса (1 час)	
			T0, mm // OK, мм	K0, mm // PK, мм	T1 h, mm // OK 1 ч, мм	K1 h, mm // PK 1 ч, мм
1	M400–5	0,20	160	NA // Нет данных	130	NA // Нет данных
2	M1000–5	0,20	140	NA // Нет данных	100	NA // Нет данных
3	T1200–6	0,20	200	490	170	450
4	T2400–6	0,20	220	500	200	480
5	T4000–6	0.20	240	530	230	510

Effect of PVA dosage on the fluidity of cementc mortar with 2% bwoc was shown in **Fig. 8** (water/cement ratio — 0.36, sand/cement ratio — 2.07, PCE dosage — 0.50% bwoc). Without PVA, mortar almost had no mobility, which is ascribed to the large amount of consumption of PCE by bentonite resulting in inadequate dispersion of cement particles. When PVA dosage increased from 0.25% bwoc to 1.00% bwoc, the mortar fluidity increased from 130 mm to 310 mm. PVA adsorbed onto bentonite with PCE competitively and that decreased the PCE adsorption amount, weakened the consumption of PCE caused by bentonite. As a result, the insensitivity of cement dispersion with PCE was enhanced.

Conclusion

(1) TPEG-based PCE has more excellent clay-tolerance than MPEG-based PCE. Increasing carboxyl density of main chain and side chain length of side chain of PCE molecule is favorable for weakening the sensitivity of PCE with clay-bearing aggregates.

(2) PVA can serve as sacrificial agent to weaken the sensitivity of PCE with clay-bearing aggregates based on the severe competitive adsorption between PVA and PCE onto bentonite.

Acknowledgements

The financial support (13230700500, 14YF1414700, 15DZ2282500) from Science and Technology Commission of Shanghai Municipality and from 2014 technological innovation program for R&D talent from Putuo District, Shanghai were gratefully acknowledged.

References // Список литературы

1. *Yool A. I. G., Lees T. P., Fried A.* Improvements to the methylene blue dye test for harmful clay

PVA приведены на **рис. 7.** Величина адсорбции PCE уменьшается с увеличением концентрации PVA, что указывает на конкурентный характер адсорбции молекул PVA и PCE. Вариационный тренд величины адсорбции на изотермах при определенной концентрации PVA различен. Если концентрация PVA меньше 0,15 г/л, то величина адсорбции PCE сначала возрастает, а затем постепенно уменьшается, пока не достигнет значения, близкого к постоянному. Если концентрация PVA выше 0,40 г/л, то адсорбция PCE сначала возрастает, а затем уменьшается, не достигая равновесия, что указывает на усугубление конкурентной адсорбции из-за замещения молекул PVA, адсорбированных бентонитом, молекулами PCE [12].

Влияние концентрации PVA на подвижность цементной растворной смеси при 2% (от массы цемента) показано на **рис. 8** (при В/Ц = 0,36, отношение песок/цемент 2,07, содержание PCE 0,50% [от массы цемента]). Без PVA подвижность растворной смеси минимальная,

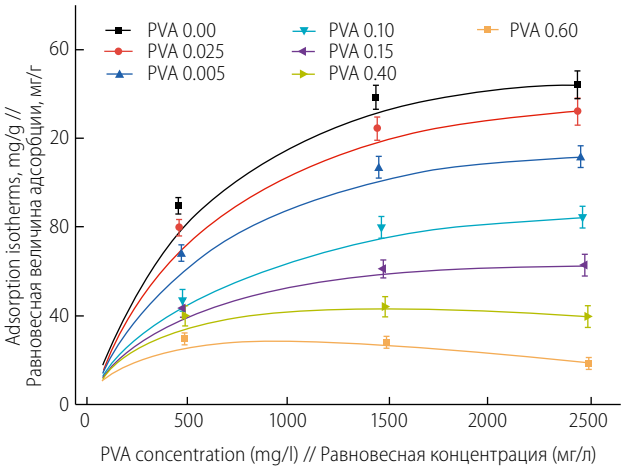


Fig. 7. Adsorption isotherms of PCE with different concentrations of PVA onto bentonite
Рис. 7. Изотермы адсорбции PCE на бентоните при разном содержании PVA

in aggregates for concrete and mortar // Cement and Concrete Research. 1998. N 28 (10). P. 1417–1428.

2. *Norvell J. K., Stewart J. G. et al.* Influence of clays and clay-sized on concrete performance // Journal of materials in civil engineering. 2007. N 19 (12). P. 1053–1059.

3. *Topçu İ. B., Uğurlu A.* Effect of the use of mineral filler on the properties of concrete // Cement and Concrete Research. 2003. N 33. P. 1071–1075.

4. *Jardine Leslie A., Koyata, Kevin J. et al.* Admixtures and method for optimizing addition of EO/PO superplasticizer to concrete containing smectite clay-containing aggregates, US 6352952 B1, 2002.3.5.

5. *Li B., Wang J., Zhou M.* C60 high performance concrete prepared from manufactured sand with a high content of mirofines [J]. Key Engineering Materials. 2009. N 405–406. P. 204–211.

6. *Li B., Wang J., Zhou M.* Effect of limestone fines content in manufactured sand on durability of low- and high-strength concretes [J] // Construction and Building Materials. 2009. N 23. P. 2846–2850.

7. *Sakai E., Atarashi D., Damaon M.* Interaction between superplasticizers and clay minerals [C] // Proceedings of the 6th International Symposium on Cement & Concrete. Japan: Japan Cement Association. 2006. N 2. P. 1560–1566.

8. *Plank J., Liu C., Ng S.* Interaction between clays and polycarboxylate superplasticizers in cementitious systems [C]. 9th CANMET/ACI International Conference in Superplaticizers and Other Chemical Admixtures. America: American Concrete Institute, 2009. P. 279–298.

9. *Jeknavorian A. A., Jardine L., Ou C. C.* Interaction of superplasticizers with clay-bearing aggregates [C]. 7th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. America: American Concrete Institute, 2003. P. 143–159.

10. *Wang W., Zheng B. et al.* Adsorption of polycarboxylate-based superplasticizer onto natural bentonite [J] // Journal of Advanced Concrete Technology. 2012. N 10. P. 323–331.

11. *Wang W., Zheng B. et al.* Interaction of polymethylate-g-PEO comb copolymers with natural bentonite in aqueous systems [J] // Micro & Nano Letters. 2012. N 7 (7). P. 671–675.

12. *Bae J.-H., Song D.-I., Jeon Y.-W.* Adsorption of anionic dye and surfactant from water onto organo-montmorillonite [J] // Separation Science and Technology. 2000. N 35 (3). P. 353–365.

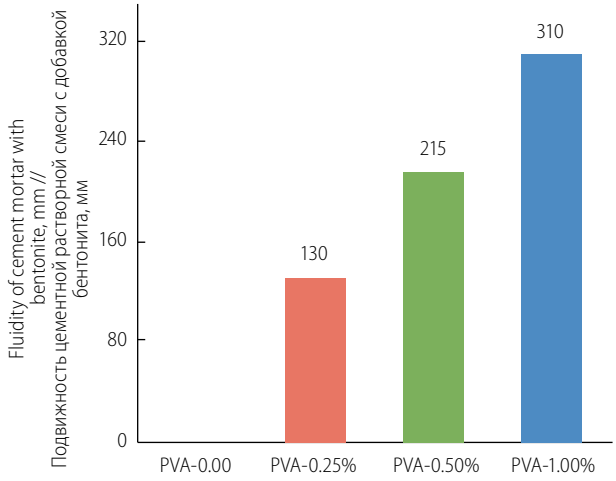


Fig. 8. Effect of PVA dosage on the fluidity of cement mortar with bentonite

Рис. 8. Влияние количества PVA на подвижность цементной смеси с добавкой бентонитом

что приписывается сильному поглощению PCE бентонитом, приводящему к недостаточному диспергированию частиц цемента. При увеличении содержания добавки PVA с 0,25 до 1,00 % (от массы цемента), подвижность растворной смеси возрастает с 130 до 310 мм. PVA адсорбируется бентонитом в конкуренции с PCE, а это уменьшает величину адсорбции PCE, т. е. сокращает поглощение PCE бентонитом. Вследствие этого чувствительность цементной дисперсии с PCE снижается.

Заключение

(1) PCE на основе TPEG обладает гораздо меньшей чувствительностью к глине по сравнению с PCE на основе MPEG. Повышение плотности карбоксильных групп главной цепи и увеличение длины боковой цепи молекулы PCE благоприятно сказывается на снижении чувствительности PCE к примесям глины.

(2) PVA может служить «жертвенной» добавкой для снижения чувствительности PCE к глинистым включениям вследствие сильно выраженной конкурентной адсорбции PVA и PCE бентонитом.

Благодарность

Авторы выражают благодарность Комиссии по науке и технологии муниципалитета г. Шанхая за финансовую поддержку (13230700500, 14YF1414700, 15DZ2282500).

Markus Müller, Sika Services AG, Zurich, Switzerland; **Gerhard Lang**, Sika Deutschland GmbH, Leimen, Germany

TARGETED SELECTION OF PCE-BASED SUPERPLASTICIZERS FOR DRY MORTARS BASED ON VARIOUS BINDER SYSTEMS

Мюллер М., компания Sika Services AG, Цюрих, Швейцария; **Ланг Г.**, компания Sika Deutschland, Леймен, Германия

ЦЕЛЕВОЙ ПОДБОР ПОЛИКАРБОКСИЛАТНЫХ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРОВ ДЛЯ СУХИХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ВЯЖУЩИХ СИСТЕМ

Abstract

Today's European dry mortar industry is a competitive market characterized by strong price pressure. At the same time, modern dry mortars have to meet the highest quality standards and strict health, safety and environmental regulations. To fulfil this, the targeted selection of suitable raw materials and the knowledge of their performance and desired and undesired interconnections is required. With this in mind various commercially available polycarboxylate ether (**PCE**) based superplasticizers are evaluated. The evaluation includes three newly developed PCE powders. The selected application systems require excellent flow characteristics: grouts and self-levelling compounds based on cement, gypsum and ternary binder systems. Recommendations are given for the targeted selection of the appropriate additives and formulation adjustments according to their intended purpose.

Key words: *dry-mix additive; superplasticize; cement; anhydrite; self-levelling underlayment; screed; grout; polycarboxylate; melamine; REACH; VOC; formaldehyde.*

Introduction

Modern high-performance dry-mix formulations such as self-levelling compounds and tile adhesives can comprise up to 20 different ingredients. Dry mortar manufacturers make considerable experimental efforts not only during the initial development of a mix design. Extensive and continuous recipe maintenance is required due to technical (e. g. changing binder properties), ecological (e. g. reduced indoor emissions, EC 1PLUS label, Blue Angel, LEED) and economic reasons (e. g. formulation cost optimization). These efforts can be significantly reduced by targeted selection of suitable dry mortar components and the knowledge of their potential interactions.

One of the fastest developing additive segments is superplasticizer based on polycarboxylate ether (PCE).

Аннотация

В настоящее время промышленность сухих смесей в Европе является конкурентным рынком, который заметно влияет на цены. В то же время современные сухие смеси должны соответствовать высочайшим стандартам качества и строгим требованиям по промышленной и экологической безопасности. Для выполнения данных требований важно проводить целевой выбор необходимого сырья с учетом их рабочих показателей и химических свойств. С учетом этого была проведена оценка различных имеющихся в продаже суперпластификаторов на основе эфиров поликарбоксилата (**ПКЭ**). В работе оценивались три недавно разработанных порошковых ПКЭ. Были определены области их применения, которые требуют обеспечения высоких реологических показателей растворных и самовыравнивающихся смесей на основе цемента, гипса и трехкомпонентных вяжущих. В статье приводятся рекомендации по подбору соответствующих добавок и корректировке состава смеси в соответствии с предполагаемой областью применения.

Ключевые слова: *добавки для сухих смесей; суперпластификатор; цемент; ангидрит; смесь напольная самовыравнивающаяся под финишную отделку; смесь напольная для стяжки; растворная смесь; поликарбоксилат; меламин; технический регламент ЕС «Порядок государственной регистрации, экспертизы и лицензирования химических веществ» (REACH); уровни выбросов летучих органических соединений (ЛОС); формальдегид.*

Введение

Современные высокоэффективные составы сухих смесей, такие как самовыравнивающиеся и облицовочные клеевые смеси, могут включать в себя до 20 различных компонентов.

Besides various technical and economic advantages of PCEs versus conventional flow agents, their success is due to EHS-related advantages. In this regard, in particular the formaldehyde issue has to be mentioned which requires the exchange of melamine-based products according to the REACH regulation [1, 2, 3]. PCE can be described as polymers similar to a comb in shape. By varying the polymer structure, the properties of the resulting superplasticizer can be influenced. The main parameters which are varied thereby are the length and nature of the polycarboxylic acid backbone and the length and number of side chains used. These essential properties can be adjusted for each application. In addition, the PCE technology allows target-oriented combination of different polymer structures, as shown e. g. in [4]. This allows adjusting essential characteristics tailored to the respective application.

First-generation PCE powders — which were commercially available in the early 2000s — performed well in ordinary Portland cement systems. In binder systems with high C_3A, high alkali and/or high sulphate content and in combination with retarders, in particular citric acid, performance losses and undesired side-effects like set-retardation were seen, instead.

An extensive laboratory evaluation of 13 different commercially available superplasticizers in 13 representative dry-mix application systems was performed, generating more than 3 000 individual data. In the following, selected study results are presented which have also been published in [6]. In focus are especially high-performance dry-mix formulations for flooring applications based on ternary and gypsum binders.

Methods

All used PCE-based superplasticizers are commercially available products (Sika® ViscoCrete® Powders). Standardized lab-test methods were applied to evaluate fresh and hardened mortar properties, including:

- Initial slump flow and workability time using EN ring (SLU) or Hägermann cone (SLS);
- Flow time using 6 mm Ford cup;
- Fresh mortar density and air content;
- Start and end of setting by Vicat method;
- Compressive and flexural strength using 40 × 40 × 160mm prisms.

In addition, the structure development was continuously evaluated using ultrasonic testing method.

Discussion of results

In the following, the mortar test results for two dry-mix systems are presented and discussed:

- Self-levelling underlayment (**SLU**) based on a ternary binder system (CAC–C$-OPC);
- Self-levelling screed (**SLS**) based on natural anhydrite.

Производители сухих смесей проводят значительный объем экспериментальных работ не только в период первоначальной разработки состава смеси. Технические (напр., изменение состава и параметров вяжущих), экологические [напр., уменьшение эмиссии вредных веществ в помещениях, маркировка EC 1PLUS, знак «Голубой ангел», система сертификации зданий LEED («Руководство по энергоэффективному и экологическому проектированию»)] и экономические причины (напр., снижение стоимости смеси) требуют постоянного и тщательного контроля состава смеси. Объем этих работ может быть значительно сокращен путем целевого выбора необходимых компонентов сухих смесей и благодаря четкому пониманию механизма их влияния друг на друга.

Одним из наиболее быстроразвивающихся сегментов на рынке добавок являются суперпластификаторы на основе эфиров поликарбоксилатов (ПКЭ). Кроме различных технических и экономических преимуществ этих добавок по сравнению с традиционными пластифицирующими добавками, их широкое применение связано со снижением влияния на окружающую среду, здоровье и безопасность жизнедеятельности [1, 2, 3]. ПКЭ можно описать как полимер, похожий по форме на расческу. Путем изменения структуры полимера можно изменять характеристики суперпластификатора. Основными изменяемыми параметрами являются длина и состав главной цепи из поликарбоновой кислоты, а также длина и количество боковых цепей. У отдельных видов используемых смесей эти параметры могут быть изменены. Кроме того, технология ПКЭ позволяет осуществлять целевой подбор комбинации различных полимерных структур, как показано, например, в [4]. Таким образом можно изменять основные характеристики в зависимости от предполагаемой области применения.

Порошки ПКЭ первого поколения, которые появились на рынке в начале 2000-х, имели хорошие характеристики в составах на основе обычного портландцемента. Однако в составах с применением вяжущих веществ с высоким содержанием C_3A, высокой щелочностью и/или высоким содержанием сульфатов и в сочетании с замедлителями схватывания, в частности лимонной кислотой, наблюдалось снижение прочности и нежелательные побочные эффекты, например замедление схватывания.

Были проведены обширные комплексные лабораторные исследования 13 имеющихся на рынке суперпластификаторов в 13 видах типовых сухих смесей (более 3000 вариантов). Ниже представлены отдельные результаты исследования, которые также публиковались в [6]. Большое внимание было уделено подбору составов высокофункциональных сухих смесей, используемых при устройстве напольных покрытий на основе трехкомпонентных и гипсовых вяжущих.

SLU based on ternary binder system (CAC–C$–OPC)

The selected ternary binder system is widely used in the dry mortar industry for applications like high performance floor levelling compounds. It consists of calcium aluminate cement (CAC) as the major component in combination with calcium sulphate (C$) and with minor amounts of ordinary Portland cement (OPC), see **Table 1**.

During hydration of the binder components predominantly ettringite ($C_3A \cdot 3C\$ \cdot 32H$) is formed. It incorporates a high amount of water, resulting in rapid hardening and rapid drying of the mortar as well as excellent shrinkage compensation behaviour. [7] To fulfil the strength requirements of the hardened mortar, the water-demand of the dry mortar is limited to 21%. Consequently, a superplasticizer is necessary to reach the required fresh mortar properties, in particular the self-levelling effect. A selected range of PCE-based superplasticizers was evaluated. The most relevant rheological parameters of the SLU are described by:

- Water reducing power (corresponding measure: initial slump flow);
- Slump keeping effect (corresponding measure: slump flow at different times), and
- Viscosity influence (corresponding measure: flow time) of the different PCE.

For the interpretation of the test results it is important to know, that both EN rings for the flow tests are filled immediately after mixing. One is pulled right after that, the second after 30 minutes. As shown in **Fig. 1**, different PCE dosage amounts are required to reach the targeted initial flow and workability time. The most effective PCE (with the lowest dosage amount) tendentially also reach shorter flow times than those polymers which need to be dosed much higher.

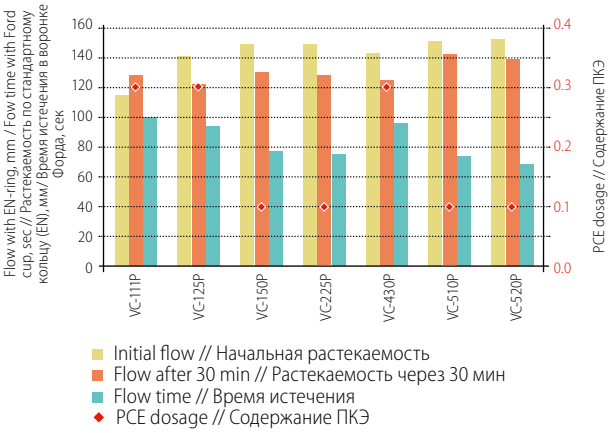


Fig. 1. Slump flow over time and flow time using different PCEs; dosage adjusted to the initial flow requirements

Рис. 1. Растекаемость растворной смеси в зависимости от времени выдержки и время истечения в зависимости от вида ПКЭ (содержание добавки подбиралось в соответствии с требуемой начальной растекаемостью)

Методы исследования

Применялись только имеющиеся в продаже суперпластификаторы на основе ПКЭ (порошки Sika® ViscoCrete®). Для исследования показателей растворных смесей использовали стандартные методы лабораторных испытаний:

- начальная растекаемость и работоспособность смесей (сохранение подвижности во времени), с применением стандартного кольца по EN (смеси напольные самовыравнивающиеся под финишную отделку) или конуса Хегерманна (смеси напольные самовыравнивающиеся для стяжки);
- время истечения, с использованием воронки Форда (6 мм);
- плотность растворной смеси и воздухосодержание;
- время начала и конца схватывания по методу Вика;
- предел прочности при сжатии и изгибе с использованием образцов-призм 40 × 40 × 160 мм.

Кроме того, процесс разработки структуры образца постоянно контролировался при помощи ультразвукового исследования.

Обсуждение результатов

Далее представлены и проанализированы результаты исследований растворов из двух следующих сухих смесей:

- напольные самовыравнивающиеся под финишную отделку (**НСВФ**) на основе трехкомпонентного вяжущего состава (CAC–C$–OPC: глиноземистый цемент — сульфат кальция — портландцемент);
- напольные самовыравнивающиеся для стяжки (**НСВС**) на основе природного ангидрита.

Смеси напольные самовыравнивающиеся под финишную отделку (НСВФ) на основе трехкомпонентной вяжущей системы (CAC–C$–OPC)

Выбранная трехкомпонентная вяжущая система широко используется при производстве сухих смесей для высокофункциональных напольных выравнивающих составов. Она состоит из глиноземистого цемента (ГЦ), основного ее компонента, сульфата кальция (C$) и небольшого количества обычного портландцемента (ПЦ), см. **табл. 1**.

В процессе гидратации компонентов вяжущей системы в основном формируется эттрингит ($C_3A \cdot 3C\$ \cdot 32H$). Он содержит большое количество воды, вследствие чего растворная смесь быстро твердеет и высыхает, при этом происходит надежная компенсация усадки [7]. Для обеспечения высоких

Table 1. SLU dry-mix formulation
Таблица 1. Состав сухой смеси НСВФ

Component // Компонент	%
Portland cement (CEM I 42.5R) // Портландцемент (CEM I 42.5R)	4.00
Calcium aluminate cement // Глиноземистый цемент	16.00
Alpha hemihydrate // Гипс высокопрочный	5.00
Sand 0.1–0.4 mm // Песок 0,1–0,4 мм	44.00
Limestone filler // Известняковый наполнитель	29.xx
Redispersible powder // Редиспергируемый порошок	1.50
Activator Lithium carbonate // Ускоритель (твердения) — карбонат лития	0.06
Retarder combination // Замедлитель твердения	0.12
Stabilizer combination // Комплексная стабилизирующая добавка	0.06
Superplasticizer // Суперпластификатор	variable // различные виды
Defoamer // Пеногаситель	0.05

The different polymers do not only have an individual effect on the rheological properties of the fresh mortar, they also have an individual influence on the setting, hardening and strength development (see **Fig. 2** and **Fig. 3**).

Nevertheless, there is a tendency that the more effective a PCE is (resp. the lower its dosage is), the less it retards the binder setting. This is accompanied by improved strength development of mortars formulated with the suitable polymers. For the correct interpretation of the results it must be added, that all hardened and dried mortars had constant raw density of 2.08 ±0.005 g/cm^3, accordingly the similar air content.

In the given example, a self-levelling underlayment based on a ternary binder system, Sika ViscoCrete-510 P fulfils the requirements best: the target slump flow is

требований по прочностным показателям раствора необходимо, чтобы водопотребность сухой смеси не превышала 21%. Соответственно, для получения требуемых характеристик растворной смеси, в частности эффекта самовыравнивания, необходимо введение суперпластификатора. Было проведено сравнение эффективности суперпластификаторов на основе ПКЭ. Для этого наиболее подходят следующие реологические параметры для НСВФ:

- водоредуцирующая способность (соответствующий показатель: начальная растекаемость смеси);
- работоспособность смеси (соответствующий показатель: зависимость подвижности от времени);
- влияние на вязкость (соответствующий параметр: время истечения).

Для анализа результатов испытаний важно понимать, что оба стандартных кольца EN заполняются сразу после перемешивания. Один образец испытывается сразу после формования, а другой — через 30 мин. Данные, представленные на **рис. 1**, показывают, что для обеспечения начальной растекаемости и работоспособности требуется различное количество ПКЭ. Наиболее эффективные ПКЭ (с наименьшим заданным содержанием), как правило, обеспечивают меньшее время истечения, чем полимеры, требующие введения большего количества добавки.

Различные полимеры не только по-разному влияют на реологические характеристики растворной смеси, но и оказывают влияние на схватывание, твердение и кинетику набора прочности (см. **рис. 2** и **3**).

Тем не менее следует отметить, что чем выше эффективность ПКЭ (и чем ниже его содержание), тем в меньшей степени он замедляет процесс схватывания растворной смеси. Наряду с этим увеличивается скорость набора прочности растворов с добавками соответствующих полимеров. Для правильной

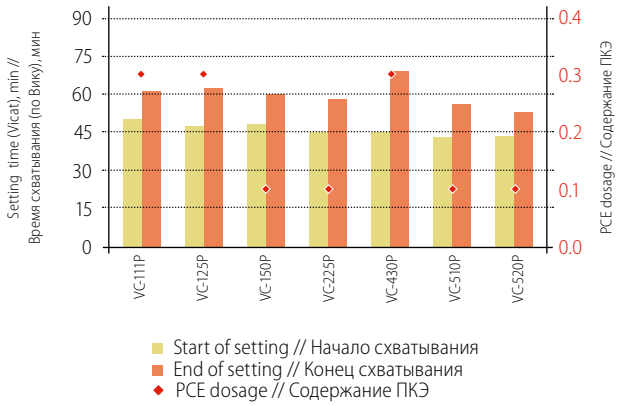


Fig. 2. Start and end of setting of the mortar using different PCEs (dosage adjusted to the initial flow requirements)

Рис. 2. Начало и конец схватывания растворной смеси в зависимости от вида ПКЭ (содержание добавки подбиралось в соответствии с требуемой начальной растекаемостью)

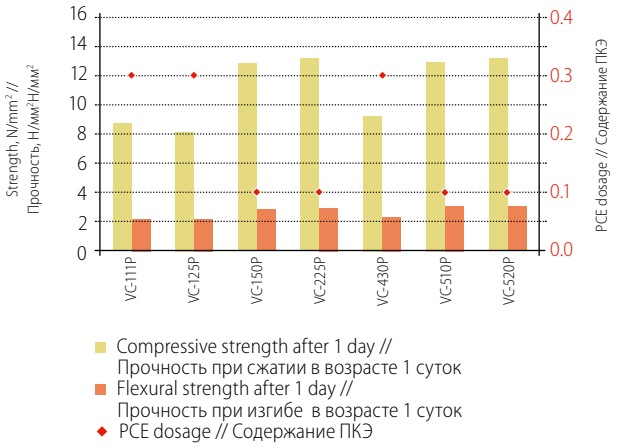


Fig. 3. 1-day-strength of the mortar using different PCEs (dosage adjusted to the initial flow requirements)

Рис. 3. Прочность раствора в возрасте одних суток в зависимости от вида ПКЭ (содержание добавки подбиралось в соответствии с требуемой начальной растекаемостью)

reached with low dosage, the workability time of 30 minutes is given, the fresh mortar has low viscosity and the mortar is characterized by unaffected setting behaviour and excellent strength development.

SLS based on natural anhydrite

In contrast to calcium sulphate hemihydrate ($CaSO_4 \cdot ½H_2O$, e. g. gypsum plaster), anhydrite ($CaSO_4$) reacts slowly with water and usually turns not fully into gypsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). This is due to the relatively low solubility difference of anhydrite and dihydrate. For applications of anhydrite in the construction industry, the reaction rate must therefore be increased significantly; anhydrite must be stimulated. This is possible in principle by a finer milling of the anhydrite raw material and by changing the solution conditions, for example due to the addition of various salts (activator). Since the first option is very energy intensive, various salts are added to anhydrite formulations for the flow screed production. [8, 9]

In the given case, a mixed activation — including sulphatic (K_2SO_4) and alkaline component (CEM I) — is applied (see **Table 2**). To fulfil the strength requirements of the hardened mortar, the water-demand of the dry mortar is limited to 15%.

A selected range of PCE-based superplasticizers was evaluated. The most relevant rheological behaviour of the SLS is described by the water reducing power (initial flow) and the slump keeping effect of the different PCEs. During flow testing, the mixed material was left in the covered mixing vessel and mixed again shortly with low mixing intensity (15 sec at Hobart mixer level 1) before the next slump flow test was performed (after 30 and 60 minutes). Selected test results are presented in **Fig. 4**. In case of those PCEs, which are tailor-made for cementitious applications (e. g. Sika ViscoCrete-1XX P series), inefficiently high dosage is required to reach the targeted initial flow of the anhydrite screed. These mortars show a further increase in flow during the first hour. This effect — known as after-wetting — can lead to undesired sedimentation and bleeding during screed installation causing inhomogeneities and surface film formations. In some formulations, on the other hand, this can help to achieve longer consistency preservation. If combined with a PCE with strong initial flow, both effects can eliminate each other, as exemplary proven in [5].

Table 2. SLS dry-mix formulation
Таблица 2. Состав сухой смеси НСВС

Component	%
Natural anhydrite // Природный ангидрит	42.00
Sand 0.4 mm // Песок 0,4 мм	56.xx
Activator I (CEM I 42.5R) // Активатор I (CEM I 42.5R)	1.00
Activator II (K_2SO_4) // Активатор II (K_2SO_4)	0.40
Superplasticizer // Суперпластификатор	Variable // Различные виды
Defoamer // Пеногаситель	0.01

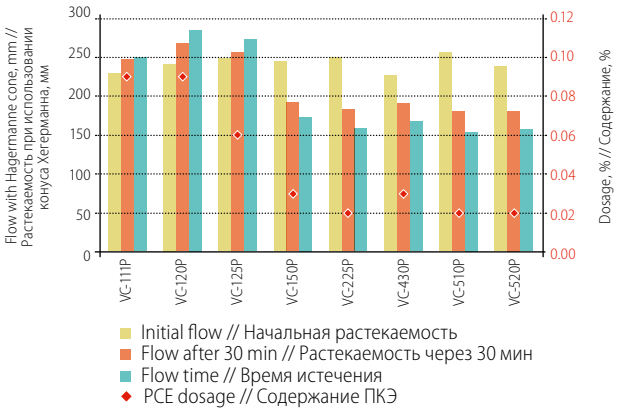


Fig .4. Screed flow behaviour over time using different PCEs; dosage adjusted to the initial flow requirements

Рис. 4. Реологические показатели растворной смеси по времени выдержки в зависимости от вида ПКЭ (содержание добавки подбиралось в соответствии с требуемой начальной растекаемостью)

интерпретации результатов следует учитывать, что все затвердевшие и высохшие растворы имеют постоянную плотность 2,08 ±0,005 г/см^3, в соответствии с их воздухосодержанием.

В приведенном примере смесь НСВФ на основе трехкомпонентного вяжущего Sika ViscoCrete-510 P идеально соответствует требованиям: заданный показатель растекаемости достигается при низком содержании, работоспособность смеси соответствует требуемому значению 30 мин, время схватывания осталось неизменным. Кроме того, растворная смесь характеризуется низкой вязкостью и отличной кинетикой набора прочности.

Смеси напольные самовыравнивающиеся для стяжки на основе природного ангидрита

В отличие от полуводного сульфата кальция ($CaSO_4 \cdot ½H_2O$, т. е. строительный гипс), ангидрит медленно реагирует с водой и обычно не полностью превращается в гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Это происходит из-за относительно небольшой разницы в растворимости ангидрита и дигидрата. При использовании ангидрита в строительстве скорость реакции должна быть значительно выше; для этого ангидрит необходимо активировать. Это возможно при более тонком помоле ангидритового сырья и изменении условий приготовления растворной смеси, например, путем введения различных солей (выступающих в качестве активатора). Поскольку первый вариант отличается большой энергоемкостью, в составы на основе ангидрита для стяжки, как правило, вводятся различные соли [8, 9].

В работе использовался смешанный активатор твердения, включающий сульфатный (K_2SO_4) и щелочной компоненты (цемент CEM I) (см. **табл. 2**). Для соблюдения строгих требований к прочностным показателям раствора необходимо, чтобы водопотребность сухой смеси составляла не более 15%.

In case of some polymers, too high dosage also causes retardation of the binder setting and hardening (see VC-120 P in **Fig. 5**), leading to green strength losses (see VC-120 P in **Fig. 6**). For the screed manufacture that means: if the room climate during screed installation allows drying of the screed — in particular at higher temperatures and/or air flow — even the final strength of the screed can be reduced.

PCEs tailor-made for calcium sulfate based dry-mixes, on the other hand, reach the initial flow requirements of the anhydrite screed at lower dosage level (78% lower dosage in case of VC-510 P, see **Fig. 4**). Assuming equal PCE prices, these solutions result in significantly lower formulation costs. In contrast to the previously described after-wetting and set-retardation, these PCEs liquefy the mortar predominantly in the first minutes. Already within the first hour, the screed flow is reducing (see e. g. VC-510 P after 30 and 60 min in **Fig. 4**) and its strength starts developing (see **Fig. 5** and **Fig. 6**). For the screed manufacture that means: once the mortar is mixed with water, pumped to the place of installation and homogeneously distributed, the unhindered binder setting and hardening starts. This can contribute to quicker construction progress and thus increased construction process efficiency.

In the given example, a self-levelling screed based on natural anhydrite, Sika ViscoCrete-510 P fulfils the requirements best: the target slump flow is reached with low dosage, the workability time is sufficient and the mortar is characterized by unaffected setting behaviour and excellent strength development.

Nevertheless, in cases where the applicator requires longer workability time, the combination of two polymers (e. g. VC-510 P and VC-125 P or VC-430 P) has been proven to be a very efficient option, see [5].

Furthermore, the setting time can be perfectly adjusted by using a gypsum set-retarder like Sika® Retardan®. As known from application, the setting-time adjustment

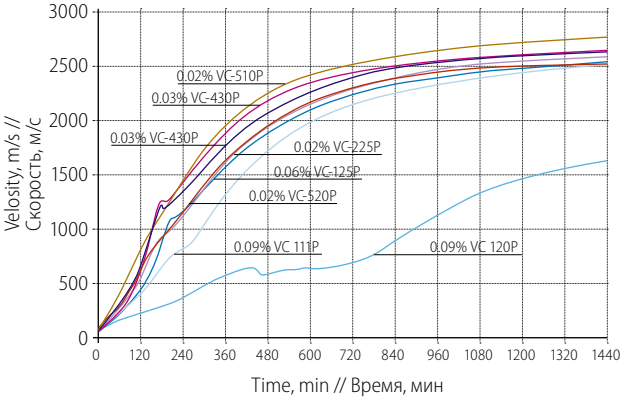


Figure 5. Continuous evaluation of the screed structure development process using different PCEs (dosage adjusted to the initial flow requirements) by ultrasonic transmission

Рис. 5. Ультразвуковой мониторинг процесса формирования структуры стяжки при использовании различных ПКЭ (с дозировкой, соответствующей минимальным требованиям по растекаемости)

Было проведено сравнение эффективности использованных в работе суперпластификаторов на основе ПКЭ. Наиболее подходящим реологическим показателем НСВС является водоредуцирующая способность, которая определяется по начальной растекаемости и работоспособности при использовании различных ПКЭ. При испытаниях на растекаемость смесь в закрытом смесителе перемешивалась при низкой интенсивности вращения (15 сек при 1-м уровне мощности миксера Хобарта), повторные испытания проводились через 30 и 60 мин. Результаты исследования представлены на **рис. 4**. При использовании ПКЭ, разработанных специально для вяжущих материалов (напр., Sika ViscoCrete-1XX серии P), для достижения требуемого показателя растекаемости ангидритной стяжки понадобится неэффективно высокая дозировка. Растекаемость таких растворных смесей увеличивается в течение первого часа. Этот эффект, известный как «последующее смачивание», может привести к нежелательному эффекту — расслоению и водоотделению при укладке стяжки, что приводит к появлению неоднородности и образованию поверхностной пленки. С другой стороны, в некоторых составах такой эффект помогает достичь более длительного сохранения подвижности. Экспериментально доказано, что при использовании ПКЭ с высоким показателем растекаемости такие эффекты могут нивелировать друг друга [5].

Использование отдельных полимеров при их чрезмерно высоком содержании приводит к замедлению схватывания и твердения вяжущего (см. VC-120 P на **рис. 5**), в результате чего резко снижается ранняя прочность раствора (см. VC-120 P на **рис. 6**). При устройстве стяжки это означает следующее: в случае, если при проведении работ при укладке стяжки микроклимат способствует высыханию стяжки (в частности, повышенная температура и/или активная конвекция воздуха), это приводит к снижению прочностных показателей раствора в поздние сроки твердения.

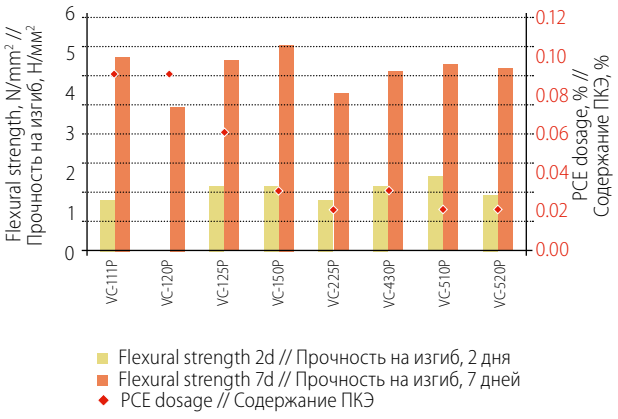


Figure 6. Flexural strength of the screed over time using different PCEs (dosage adjusted to the initial flow requirements)

Рис. 6. Изменение прочности раствора для стяжки на изгиб при использовании различных ПКЭ (содержание добавки подбиралось в соответствии с требуемой начальной растекаемостью)

with a retarder in combination with a very effective superplasticizer results in significantly higher early strengths than using a less effective melamine-based plasticizer with set-retardation as side effect. This means that, unlike melamine, the new polycarboxylate types have no negative effect on the gypsum crystal structure formation. Depending on the binder composition, the necessary ViscoCrete Powder dosage rates are then only at 15 to 20% of the original melamine dosage rates. In addition to the resulting cost savings, formaldehyde-free and thus future-proof screed recipes can be produced with ViscoCrete Powders without having to compromise on quality.

Conclusions

Superplasticizers based on PCE-technology can be perfectly tailored to the intended purposes. During dry-mix mortar formulation development and/or adjustment, first targeted selection of the appropriate additives according to their intended purpose is crucial. Beyond that, all relevant mortar processing requirements as well as excellent and damage-free final product properties has to be taken into consideration. The dosage of other dry-mix components — in particular other additives such as accelerators, retarders, defoamer or stabilizer — may be necessary to adapt to further optimize technical performance and formulation costs.

From the perspective of the dry mortar manufacturer, additives with a broad spectrum of applications are interesting because often limited raw material storage facilities are available in the individual plants. In subordinated formulations a higher dosage is tolerated then. The screening in 13 different dry-mix application systems has shown that both, high PCE performance and a broad spectrum of applications can be fulfilled (e. g. Sika ViscoCrete-510 P).

Dry mortar manufacturers are expected to continue their cost reduction initiatives to remain competitive. This includes the evaluation of alternative raw material sources. At the same time, the cement industry is creating incentives for their customers to switch to new blended cements with reduced CO_2 footprint. These and other conditions, including EU regulations like REACH, create new challenges for all dry mortar manufacturers. They are advised to actively involve relevant raw material suppliers in the solution finding process at an early stage.

References

[1] Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH).

[2] *Reul, H.* Formaldehyd in der Innenraumluft — ein wieder aktuelles Problem. Der Bausachverständige. Part 1. 2014. № 2. S. 18–23. Part 2. 2014. № 2. S. 15–18.

[3] Vorgehensweise bei der gesundheitlichen Bewertung der Emissionen von flüchtigen organischen

С другой стороны, ПКЭ, разработанные специально для сухих смесей на основе сульфата кальция, удовлетворяют требованиям по начальной подвижности ангидритовой смеси при более низком содержании добавки, которое на 78% меньше, чем в случае VC-510 P (см. **рис. 4**). Исходя из предположения, что стоимость ПКЭ одинакова, заметим, что подобные растворы позволяют значительно снизить стоимость сухой смеси. В отличие от вышеописанного эффекта, такие ПКЭ обеспечивают подвижность смеси главным образом в начальный период, и уже в течение первого часа подвижность смеси уменьшается (см., напр., VC-510 P при выдержке 30 и 60 мин на **рис. 4**), при этом прочность повышается (см. **рис. 5** и **6**). При устройстве стяжки после того, как смесь перемешана с водой, доставлена к месту укладки и равномерно распределена, начинается схватывание и твердение вяжущего. Это способствует ускорению и эффективности строительства.

В приведенном примере состав напольного самовыравнивающегося для стяжки на основе природного ангидрита «Sika ViscoCrete-510 P» идеально соответствует требованиям: необходимая подвижность достигается при низкой дозировке, растворная смесь имеет низкую вязкость и требуемую удобоукладываемость, сроки схватывания остаются неизменными. Кроме того, раствор характеризуется отличным набором прочности.

Однако, если при укладке необходимо более продолжительное время сохранения подвижности, весьма эффективным оказывается комбинирование двух полимеров (т. е. VC-510 P и VC-125 P или VC-430 P), см. [5].

Кроме того, время схватывания можно регулировать с помощью добавки-замедлителя, например Sika® Retardan®. Как известно, изменение времени схватывания путем введения добавки-замедлителя в сочетании с высокоэффективным суперпластификатором приводит к значительно более высокой ранней прочности, чем использование менее эффективного пластификатора на меламиновой основе, который замедляет схватывание. Это означает, что, в отличие от меламиновых, новые поликарбоксилатные пластификаторы не оказывают негативного влияния на формирование структуры гипсовых минералов. В зависимости от состава вяжущего, требуемое содержание добавки составляет всего 15–20% от необходимого количества меламинового пластификатора. Помимо значительного снижения затрат, не содержащие формальдегида инновационные напольные составы для стяжки могут изготавливаться с использованием порошковых добавок «ViscoCrete» без потери качества.

Выводы

Суперпластификаторы на основе ПКЭ-технологии могут быть изготовлены в зависимости от применения. При разработке и/или изменении состава сухих смесей крайне важен первичный целевой отбор добавок. Кроме того, необходимо учитывать все существующие требования к процессу

Verbindungen (VVOC, VOC und SVOC) aus Bauprodukten. Veröffentlichung des Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten (AgBB), Stand 2015.

[4] *Hampel Ch., Zimmermann, J.; Müller, M.* Optimization of plasticizers for gypsum applications. ZKG International. 2013 No. 2. P. 56–61.

[5] *Müller M.* Coordination of high performance additives in drymix recipes. The "spice" of drymix mortars. ZKG International, Drymix Special. No. 1. 2013, P. 38–44.

[6] *Müller M., Lang G.* Targeted selection of polycarboxylates for dry-mortars based on various binder systems. Drymix Mortar Yearbook. 2015. P. 62–68.

[7] *Bertrand L., Taquet P.* Binders interactions and hydration mechanism in CAC-based drymix formulations. Drymix Mortar Yearbook. 2014. P. 22–33.

[8] *Wtorov B., Fischer H.-B., Stark J.* Zur Anregung von Naturanhydrit. Proceeding to 14th Ibausil. 2000. Weimar/Germany. Volume 1. P. 1069–1082.

[9] *Altmann H.-D.* Anhydritbaustoffe. Fließestriche aus Calciumsulfat-Bindemitteln. Estrich-Technik. 1993. № 12.

подготовки состава и качеству готового продукта. Подбор оптимального содержания компонентов сухой смести — в частности, ускорителей схватывания, добавок, замедляющих схватывание, пеногасителей и стабилизаторов — необходим для улучшения качества или стоимости состава.

Производители сухих строительных смесей заинтересованы в добавках с широким спектром применения, поскольку зачастую заводы оснащены ограниченными по объему помещениями для хранения сырья. В этом случае в соответствующих формулах допускается более высокая дозировка. Результаты исследования 13 различных сухих смесей показали, что могут быть обеспечены как высокая эффективность ПКЭ, так и широкий спектр их применений (например, с использованием «Sika ViscoCrete-510 P»).

Производители сухих строительных смесей должны постоянно сокращать расходы для обеспечения конкурентоспособности. Для этого, среди прочего, необходимо использование альтернативных источников сырья. При этом цементная промышленность предоставляет скидки клиентам, использующим новые цементные смеси, при производстве которых снижены выбросы CO_2. Эти и другие условия, включая стандарты ЕС, такие как REACH, ставят новые задачи перед производителями сухих смесей. Им рекомендуется активно привлекать соответствующих поставщиков сырья уже на ранней стадии разработки состава.

FFB

Feldbinder Spezialfahrzeugwerke GmbH

Тел.: +7 (903) 156-69-98
E-mail: a.vityuk@feldbinder.com
Web: www.feldbinder.com

Производство вагонов и цистерн из алюминия для строительных материалов

Pajakkala P., Prof., Senior Advisor, Forecon Ltd, Finland

IMPACTS OF ECONOMIC CRISIS ON CEMENT CONSUMPTION — INTERNATIONAL REVIEW

Паяккала П., профессор, старший консультант компании Forecon Ltd, Финляндия

ВЛИЯНИЕ ЭКОНОМИЧЕСКОГО КРИЗИСА НА ОБЪЕМЫ ПОТРЕБЛЕНИЯ ЦЕМЕНТА: МЕЖДУНАРОДНЫЙ ОБЗОР

Abstract

This article handles effects of economic crisis on cement construction in Russia. Reference areas are the USA, Europe and Germany. The article handles short term (3…5 years) changes, both after the financial crisis after 2008 and outlook for next 3…5 years. Changes in GDP and construction are very important for cement consumption. Changes in cement use are normally much bigger than those in GDP and some

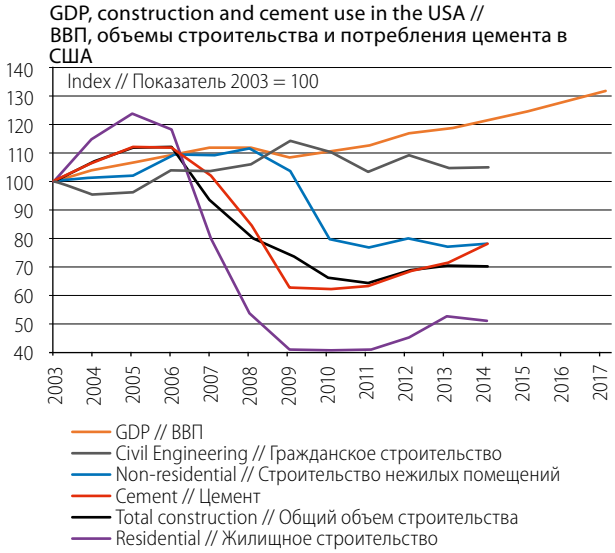


Fig. 1. USA: GDP growth stopped in 2008, decreased in 2009 and started to grow again in 2011. Cement consumption decreased already in 2007, growth started in 2011, after 6 years. Changes in total construction volume declare well the cement consumption.

Рис. 1. США: рост ВВП остановился в 2008 г., ВВП сократился в 2009 г., тенденция к увеличению возобновилась в 2011 г. Объемы потребления цемента пошли на спад с 2007 г., рост начался спустя 6 лет, в 2011 г. Изменения в общем объеме строительства соответствуют изменениям в объемах потребления цемента.

Аннотация

В данной статье рассмотрено влияние экономического кризиса на объемы потребления цемента в России. Обзор выполнен в сравнении с такими регионами, как США, Европа и Германия. Кроме того, приводится статистика краткосрочных (в рамках 3–5 лет) изменений после финансового кризиса 2008 г., а также дается прогноз на следующие 3–5 лет. Изменения ВВП и объемов строительства оказывают ощутимое влияние на объем потребляемого цемента. Изменение объемов потребления цемента, как правило, выражены сильнее, чем изменения ВВП и немного выше изменений объемов строительства. При подготовке прогнозов по объему потребления цемента необходимо иметь представление о роли строительства в экономике и развитии основных секторов строительства в будущем. Сектор жилищного строительства является самым крупным конечным потребителем цемента, однако не менее важен и сектор гражданского строительства. Данные, приведенные в статье и на графиках, являются актуальными и отражают состояние на сентябрь 2015 г.

1 Последствия кризиса в США, Европе и Германии

Финансовый кризис 2008 г. вызвал резкое падение ВВП и объемов строительства в большинстве стран мира. Анализ послекризисного развития позволяет рассмотреть степень влияния масштабного экономического кризиса на объемы строительства и потребления цемента.

На **рис. 1, 2** и **3** показано изменение объема ВВП, общих объемов строительства и потребления цемента в рассмотренных регионах. В сводной **табл. 1** приведены основные показатели по данным регионам.

Во всех рассмотренных регионах период снижения ВВП был относительно непродолжительным. Спад объемов строительства был значительным

bigger than Construction. When making cement consumption forecasts, one has to understand the role of construction in the economy and future development of main construction sectors. The new building sector is the biggest end use sector of cement, but civil engineering is also very important. Text and figures have been updated and correspond the situation in September 2015.

1 Impacts in the USA, Europe and Germany

The financial crisis in 2008 caused a strong decline in the GDP and in the construction volume in most countries of the world. Analysis of post-crisis development will allow an examination of how a powerful economic crisis will affect the construction and ultimately the use of cement.

Figures 1, 2 and **3**, the volume development of GDP, Total construction and Cement sales in the examined areas are shown. Summary **Table 1** shows the key results for these areas.

The period of decline in GDP was relatively short in all the examined areas. The construction decline was very strong in both the US and Europe. Background can be found in the very strong growth period in construction before the crisis, both in Europe and the US. In the US in particular, housing construction had increased sharply until 2005 due to light money market and strong increase of housing loans. As a result, housing construction fell by two-thirds (–65%) during the years 2006…2009 from preceded levels. Cement sales fell about 45 percent during the years 2007…2009. In the US the total volume of construction is developing very parallel to the use of cement. Housing construction has a significant impact on the use, but the changes in the use of cement are smaller. The amount of the construction of 2006 should be achieved in the USA at the end of the decade at the earliest, although growth in recent years has been quite rapid both in residential and non-residential sectors.

In Europe the phenomenon was parallel to the US. The GDP decline phase lasted only one year (2009), but construction continued to decline 5…6 years. Cement sales developed parallel to the New Building volume. Both the New Building and Cement sales decreased from 2007 to 2013, a total of nearly 40 per cent. The renovation in Europe is a very significant building subsector. The effects of the financial crisis on Building Renovation volume were small in Europe.

In Germany, the development was clearly different from the United States and the entire European development. German GDP declined one year as in other areas, but the decline in construction volume remained quite short.

The reason is that the construction activity was not on high level during the financial crisis in 2008…2009, in contrast to the majority of the Southern

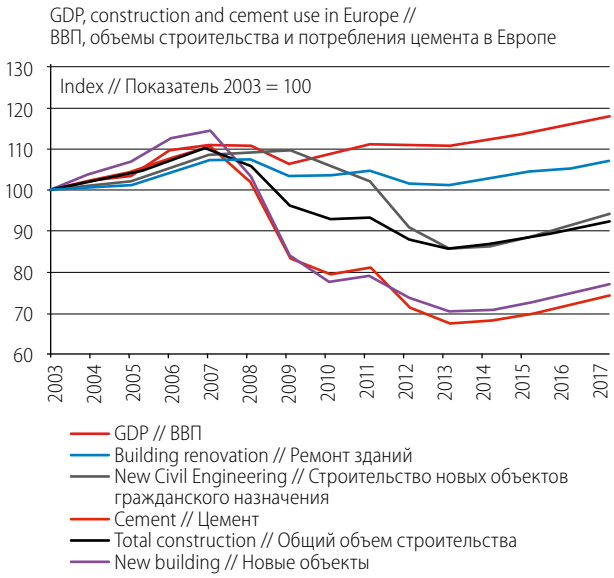


Fig. 2. Europe: GDP growth stopped in 2008, decreased in 2009 and growth started in 2014, after 7 years. Cement consumption began to decrease in 2007, growth started in 2011, after 6 years. Changes in new building construction volume declare well the cement consumption.

Рис. 2. Европа: рост ВВП остановился в 2008 г., ВВП сократился в 2009 г. и вновь начал расти спустя 7 лет, в 2014 г. Объемы потребления цемента начали сокращаться с 2007 г., рост начался спустя 6 лет, в 2011 г. Изменения в общем объеме строительства соответствуют изменениям в объемах потребления цемента.

Fig. 3. Germany: GDP decreased in 2009, new growth started after 1 year, no growth in 2012 and 2013. Cement consumption had a declining trend in 2003–2010, new growth started in 2014. Changes in both new building and new civil engineering declare the cement consumption.

Рис. 3. Германия: в 2009 г. показатель ВВП снизился, рост возобновился через год, в 2012 и 2013 гг. роста не отмечалось. Объемы потребления цемента постоянно сокращались в 2003–2010 гг. и вновь начали расти в 2014 г. Изменения, произошедшие в объемах гражданского строительства и новостроек, нашли свое отражение в объемах потребления цемента.

Table 1. Impacts of Economic crisis on Construction and Cement sales in Europe, the US and Germany at the end of 2000's (summary)

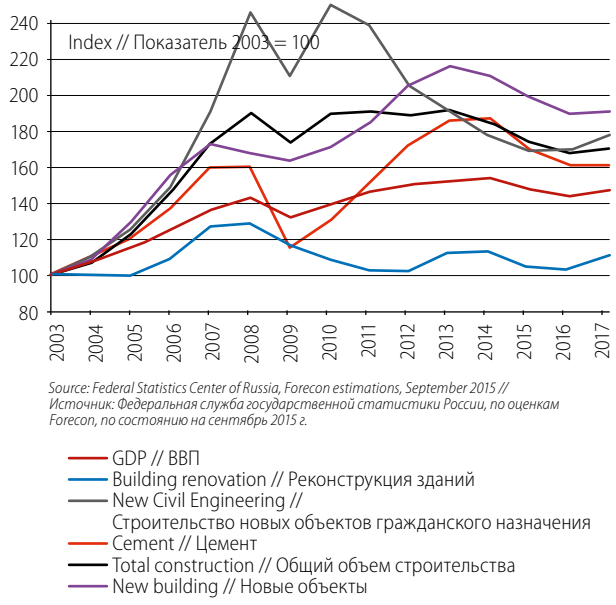
Таблица 1. Влияние экономического кризиса на объем потребления цемента и нового строительства в Европе, США и Германии в конце 2000-х годов (статистика)

Country / area // Страна / регион	Recession // Спад		Duration, years // Продолжительность, годы	Total change, from peak to bottom // Итоговые изменения, разница показателей
	Start // Начало	End // Конец		
Europe // Европа				
GDP // ВВП	2009	2010	1	–4%
Total construction // Общий объем строительства	2008	2014	6	–20%
Cement Consumption // Объем потребления цемента	2008	2015	7	–40%
The USA // США				
GDP // ВВП	2009	2010	1	–3%
Total construction // Общий объем строительства	2007	2012	5	–45%
Cement Consumption // Объем потребления цемента	2007	2011	4	–45%
Germany // Германия				
GDP // ВВП	2009	2010	1	–5%
Total construction // Общий объем строительства	2009	2010	1	–3%
Cement Consumption // Объем потребления цемента	2007	2011	4	–15%

European countries. German New Building and Cement sales had been fallen already since 2003. Thus, the changes caused by the financial crisis in the construction were minor compared to the USA or Europe. However, the decline in new house construction took about 3 years and the decline of Cement for about 4 years. Currently, the new construction volume as well

как в США, так и в Европе. Предпосылкой к этому мог послужить интенсивный рост объемов строительства, который наблюдался в Европе и США до кризиса. В частности, в США объем строящегося жилья до 2005 г. увеличивался высокими темпами в силу обесценивания денег и резкого роста займов на жилищное строительство. В 2006–2009 гг.

GDP, construction and cement use in Russia // ВВП, объемы строительства и потребления цемента в России

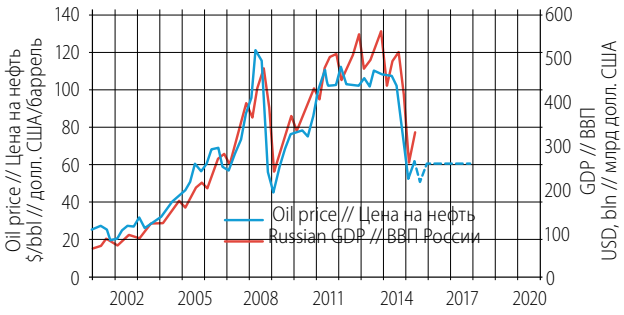


Source: Federal Statistics Center of Russia, Forecon estimations, September 2015 // Источник: Федеральная служба государственной статистики России, по оценкам Forecon, по состоянию на сентябрь 2015 г.

Fig. 4. Russia: Index for GDP, Construction by sectors and cement use in Russia. 2003 = 100. Changes in new building and new civil engineering declare quite well the cement use.

Рис. 4. Россия: показатели ВВП, объемов строительства по секторам и объемов потребления цемента в России. 2003 г. = 100%. Изменения, произошедшие в гражданском строительстве, соответствуют изменениям в объемах потребления цемента.

Russian GDP and world market price for crude oil // ВВП России и цена на неочищенную нефть на мировом рынке

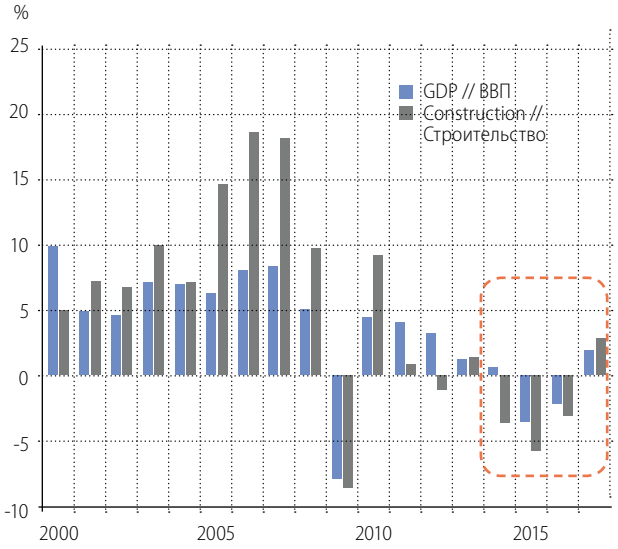


Source: Federal Statistics Center of Russia, Forecon estimations, September 2015 // Источник: Федеральная служба государственной статистики России, по оценкам Forecon, по состоянию на сентябрь 2015 г.

Fig. 5. Russian GDP and oil prices have close correlation. This means, that oil prices effect strongly on construction and cement sales, too. Future oil price development is difficult to forecast, but slowing global growth, growing oil supply and increasing use of renewable energy give indication, that the oil price does not reach the 2011–2014 level in near future.

Рис. 5. ВВП России и цены на нефть тесно взаимосвязаны. Это означает, что цены на нефть оказывают значительное влияние на объемы строительства и продажи цемента. Дальнейшее изменение цен на нефть трудно предсказуемо, однако замедление роста мировой экономики, увеличение объемов предложения нефти и рост использования возобновляемых источников энергии указывают, что стоимость нефти в ближайшем будущем не достигнет уровня 2011–2014 гг.

Changes in Russian GDP and Construction Output // Изменения в ВВП России и объема в строительном секторе



Source: Federal Statistics Center of Russia, Forecon estimations, September 2015 // Источник: Федеральная служба государственной статистики России, по оценкам Forecon, по состоянию на сентябрь 2015 г.

Fig. 6. Changes in Russian GDP and Construction have same direction. Changes in Construction are stronger than changes in GDP.

Рис. 6. Изменения ВВП России и объемов строительства подчиняются единой тенденции. Изменения в объеме строительства выражены сильнее, чем изменения ВВП.

as cement sales in Germany are returning to the same levels as at the beginning of this decade. The whole construction has developed positively, almost parallel to GDP because the Building renovation has been constantly on the rise. However, the increasing renovation can hardly be seen in cement sales, because renovation uses little cement compared to new construction.

A key result of the US and European analysis was that the decline of GDP because of the financial crisis of 2008…2009 was short (about 1 year), but the decrease period of construction and cement demand continued, depending on the sector from 4 up to 7 years.

объем строящегося жилья сократился на две трети (–65%) по сравнению с прежним уровнем, а с 2007 по 2009 г. объем потребления цемента упал на 45%. В США общий объем строительства тесно связан с объемом потребления цемента. Жилищное строительство оказывает значительное влияние на объем потребления цемента, однако такие изменения менее выражены. США сможет выйти на объем строительства 2006 года не ранее конца десятилетия, несмотря на то, что в последние годы рост строительства объектов жилого и нежилого секторов происходил довольно высокими темпами.

В Европе ситуация изменялась аналогично тому, как это происходило в США. Период сокращения ВВП продолжался всего один год (2009), однако объемы строительства снижались еще в течение 5–6 лет. Объемы потребления цемента росли параллельно с увеличением объема строительства новых зданий. Спад потребления на рынке нового строительства и цемента с 2007 по 2013 г. составил приблизительно 40%. В Европе реконструкция зданий является важной частью строительного рынка. Финансовый кризис практически не сказался на объеме этих работ.

В Германии ситуация значительно отличалась от США и Европы в целом. Как и в других регионах, показатель ВВП Германии снизился в течение одного года, однако сокращение объемов строительства было весьма непродолжительным.

Причиной послужила невысокая, в отличие от большинства южноевропейских стран, активность строительного бизнеса во время финансового кризиса 2008–2009 гг. Объемы рынков цемента и нового строительства сокращались уже начиная с 2003 г. В результате изменения в объемах строительства, вызванные финансовым кризисом, были незначительны по сравнению с США и Европой. Тем не менее снижение объема нового строительства происходило примерно в течение трех лет, а сокращение объемов потребления цемента продолжалось четыре года. В настоящее время объем рынков цемента и нового строительства в Германии

Table 2. Impacts of Economic crisis on Construction and Cement sales in Russia. Impacts in financial crisis at the end of 2000's and estimate for current situation, impacts of economic crisis in Russia (summary)

Таблица 2. Влияние экономического кризиса на объемы строительства и продажи цемента в России. Влияние финансового кризиса конца 2000-х годов и оценка текущей ситуации, последствия экономического кризиса в России (статистика)

Country / area // Страна / Регион	Recession // Спад		Duration, years // Продолжительность, годы	Total change, from peak to bottom // Итоговые изменения, разница показателей
	Start // Начало	End // Конец		
Russia // Россия				
GDP // ВВП	2009	2010	1	–8%
Total construction // Общий объем строительства	2009	2010	1	–8%
Cement Consumption // Объем потребления цемента	2007	2011	1	–30%
Russia now, estimate // Оценка текущей ситуации в России				
GDP // ВВП	2015	2016	2	–5…8%
Total construction // Общий объем строительства	2014	2016	3	–10…15%
Cement Consumption // Объем потребления цемента	2015	2017	3	–15…20%

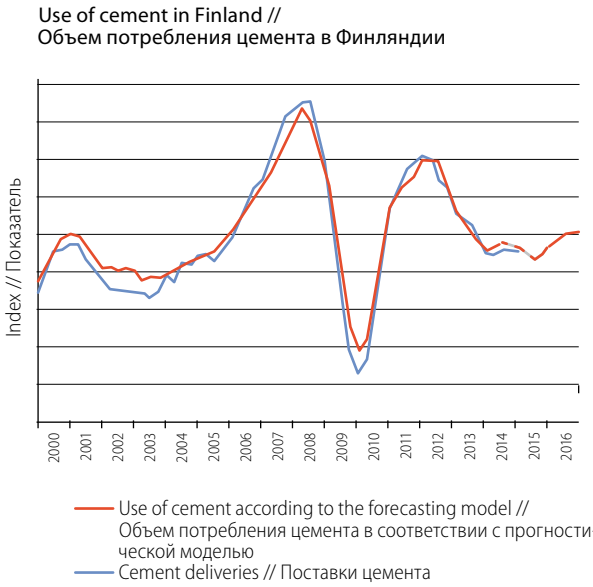


Fig. 7. Use of Cement in Finland. The forecasting model calculates the use on base of quarterly building activity and end use of cement in various construction sectors. The model describes well the cement deliveries in the past and if the construction can be forecasted well, the cement forecast is reliable.

Рис. 7. Объем потребления цемента в Финляндии. В соответствии с расчетной моделью приводится прогноз объема потребления цемента на основе ежеквартальных данных по строительному сектору и общий объем потребления цемента в различных секторах строительства. Модель уже хорошо зарекомендовала себя, соответственно, при наличии достоверных данных по объемам строительства, прогноз по объему потребления цемента также может считаться надежным.

Effect on the demand of cement was higher than that on construction.

2 Russian development and outlook

The global financial crisis affected the Russian GDP about one-year term. In 2009, GDP contracted by about 8 per cent, the use of cement for more than 25 per cent and the total construction volume about

Table 3. Cement use intensity in New Building by building types. Cement use is quite different if blocks of flats are built compared to single family houses, tons per m^3, Finland.

Таблица 3. Удельное потребление цемента при строительстве новых зданий в зависимости от типа здания. Объемы потребления цемента при строительстве многоквартирных домов и частных домов сильно отличаются, т/куб. м, Финляндия.

Multi family houses, block of flats // Многоквартирные жилые дома, квартирные комплексы	170
Single family houses // Частные дома	90
Office and business buildings // Офисы и бизнес-центры	150
Public buildings // Здания общественного назначения	90
Industrial // Здания промышленного назначения	160
New buildings average // Средний показатель по объектам нового строительства	100

возвращается к уровням начала десятилетия. В целом наблюдается рост строительного сектора, который происходит практически параллельно с ростом ВВП в силу того, что ремонт зданий по-прежнему остается на подъеме. Однако рост объемов работ по реконструкции несущественно отражается на потреблении цемента, поскольку при реконструкции потребление цемента меньше, чем при строительстве новых сооружений.

Анализ рынков США и Европы показывает, что сокращение ВВП вследствие финансового кризиса 2008–2009 гг. было непродолжительным (примерно год), при том, что снижение объемов строительства и потребления цемента продолжалось в зависимости от сектора в течение 4–7 лет. По сравнению с ситуацией в строительном секторе спрос на цемент был более подвержен влиянию кризиса.

2 Перспективы экономического развития России

Глобальный финансовый кризис оказывал влияние на ВВП России в течение примерно одного года. В 2009 г. ВВП сократился примерно на 8%, объем потребления цемента снизился более чем на 25%, а общий объем строительства — примерно на 10%. Экономический рост возобновился уже в 2010 г., и тенденция роста сохранялась вплоть до 2014 г. С тех пор российская экономика снова пошла на спад. Согласно прогнозам, объем спада российской экономики составит 5–8%, а строительства — 10–15%. Общее снижение объема потребления цемента в 2015–2017 гг. составит 15–20%, что ниже показателей после экономического кризиса 2008 г.

В то время как мировая экономика продолжает развиваться, многие страны по-прежнему сталкиваются с экономическими трудностями. Начиная с лета 2015 г., наблюдается резкое падение цен на нефть, газ и потребительские товары. Экономический рост в Китае замедляется, в результате чего сокращается спрос на нефть, газ и сырье. Стоимость нефти в течение текущего десятилетия будет оставаться низкой. Поскольку цена на нефть и объем ВВП России во многом зависят друг от друга, объем ВВП в ближайшие годы, вероятнее всего, будет сокращаться. Кроме того, это означает снижение объемов строительства, а также потребления цемента в течение следующих нескольких лет. Рост объемов потребления цемента происходит практически одновременно с ростом объемов строительства.

3 Прогноз объемов потребления цемента на примере Финляндии

Объемы потребления цемента зависят от показателя ВВП, особенно от уровня активности строительного сектора. Это позволяет предсказывать

End Use of Cement in 2015 in Finland //
Целевое использование цемента в Финляндии в 2015 г.

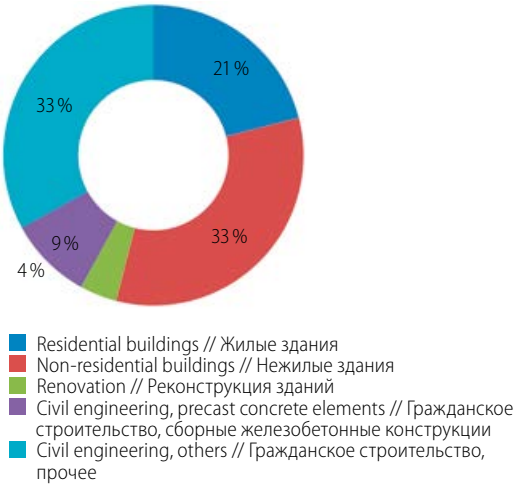


Fig. 8. End use of cement in various construction sectors in Finland. Forecasting cement use insists good information on end-use. Share of Building renovation in use of cement is small (4 %).

Рис. 8. Общий объем потребления цемента в различных секторах строительства в Финляндии. Прогнозирование объема потребления цемента требует достоверных сведений по его общему потреблению. Доля потребления цемента при реконструкции зданий незначительна (4 %).

10 per cent. Economic growth started again already in 2010 and was very brisk until 2014. Since then, the Russian economy has begun to decline again. The Russian economy is forecasted to decrease totally by about 5–8%, and the construction of 10–15%. The total decrease in the use of cement in years 2015…2017 will be 15–20%, which is less than after the 2008 economic crisis.

Although the world economy is growing, economic difficulties continue in many countries. Oil, gas and commodity prices have fallen sharply since the summer 2015. China's economic growth is slowing, reducing demand for oil, gas and raw materials. The oil price will seem to stay at a low level throughout the current decade. When the price of oil and the Russian GDP are developing well hand in hand, GDP will most likely be in a downward trend in the coming years. This also means decrease in construction volumes, as well as in cement sales in the coming years. The growth in use of cement takes place almost simultaneously with the construction.

3 Cement consumption forecasting, case Finland

The cement use has tight coupling on the development of GDP and in particular of construction. This offers opportunities to forecast the demand of cement up to quarterly or monthly basis. Construction Market expert company Forecon Ltd makes forecasts for future cement demand as well as for many other construction materials. Forecasting requires good, fresh, monthly or quarterly statistics and forecasting will also be done on quarterly basis. Main customers

потребление цемента с точностью до квартала или месяца. Компания Forecon Ltd, являющаяся экспертом на строительном рынке, занимается составлением прогнозов по изменению объемов потребления цемента и многих других строительных материалов. Для подготовки прогноза необходимы надежные и актуальные статистические данные за месяц или квартал, помимо этого, составляется ежеквартальный прогноз. Основными потребителями являются компании по производству строительных материалов и отраслевые объединения. Прогнозы по объему потребления цемента являются достаточно точными, поскольку основная его часть используется при сооружении новых зданий, статистическую информацию по которым можно получать ежемесячно с небольшой задержкой. Модель прогнозирования объемов потребления цемента основана на ежеквартальном учете данных по проектам, реализация которых уже начата.

Очень важно получать последние сведения от поставщиков цемента ежемесячно. Это позволяет определять, правильно ли построена модель прогнозирования объемов потребления цемента или показатели занижены/завышены. Как правило, если прогнозы по объемам строительства верны, прогнозы по объемам потребления цемента также заслуживают доверия. В модели необходимо учитывать, что при строительстве некоторых типов

Quarterly use of Cement according to Forecast Model, % — change year-on-year in 2000–2016// Ежеквартальное потребление цемента в соответствии с моделью прогнозирования, процентное изменение по сравнению с предыдущим годом в 2000–2016 гг.

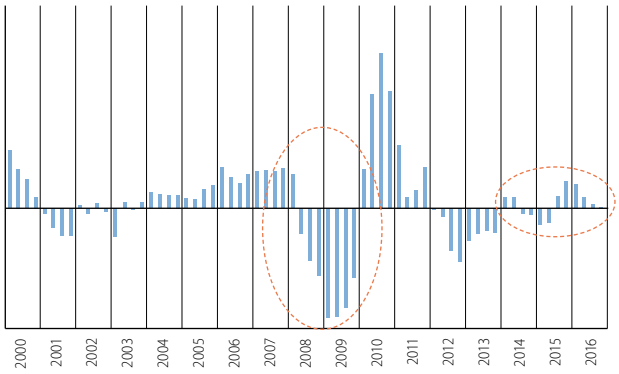


Fig. 9. Changes of quarterly cement use in Finland according to Forecon's cement forecasting model. In 2008 and 2009 the use of cement fell strongly in 7 quarters. Current development shows, that in the last 4 quarters the use of cement has been in a downward trend, but in the second half of 2015 and 2016, the use of cement is growing, although growth rates are relatively small compared to the previous cycles.

Рис. 9. Изменения в ежеквартальном объеме потребления цемента в Финляндии в соответствии с моделью прогнозирования компании Forecon. В 2008 и 2009 г. объем потребления цемента резко снизился в течение 7 кварталов. В настоящее время за последние 4 квартала объем потребления цемента сократился, однако во второй половине 2015 г. и в 2016 г. потребление будет расти, хотя по сравнению с предыдущими периодами скорость роста будет относительно невелика.

are construction material producer companies and industry associations. Cement is a grateful material for forecasting, because most of it is used in new buildings, where statistical information is obtained every month with a short delay. The cement forecasting model is based on started building projects by types on quarterly basis.

It is very important to get fresh information on deliveries of cement, i. e. every month. It tells you whether the model calculated the cement forecast is correct, or whether construction forecast is too low or too high. Experience has shown that if the construction forecasts are correct, the forecasted demand for cement is correct, too. The model takes into account the fact that some building types spend considerably more cement than the average. For example, the cement use of blocks of flats is 1.7 times higher than the average use per m^3 and the single family houses have cement use, which is 10 per cent below the average. As in Europe, the Finnish building renovation sector uses little cement (Finland 4%) compared to new building sector. The renovation works include rarely heavy frame structure nor facade renovations. Renovation is mainly surface and interior renovation as well as HVAC technical/pipeline renovations.

Summary and conclusions

International review on Impacts of Economic crisis on Construction and Cement consumption provide the following key findings. The results are comparable in all major regions of options considered in the US, Europe, Germany and Russia. The results are as follows:

1. Economic growth is the most important factor for construction and cement use. The changes occur normally at the same time in all those.
2. GDP changes are small compared construction and cement changes, but they tell the direction: up or down.
3. Changes in cement consumption are bigger than changes in construction, 3..6 x.
4. New building construction is in most countries the best sector to describe the changes of cement consumption.
5. Cement industry needs good, fresh, detailed construction statistics and relevant forecasts. To get high quality statistics is bigger problem than modelling when forecasting the cement use.
6. Data on building permits and building starts are most important for cement use forecasting, data on buildings completed describes history.
7. Cement deliveries is good indicator for both economy and construction.

конструкций объемы затрат на цемент гораздо выше среднего. Например, при строительстве многоквартирных зданий расходуется в 1,7 раза больше цемента на метр кубический по сравнению со средним показателем, а при строительстве частных домов расход цемента на 10% ниже среднего. Как и в Европе, в Финляндии на объемы работ по реконструкции зданий приходится значительно меньший объем цемента (4% в Финляндии) по сравнению с сектором нового строительства. В ходе работ по ремонту редко возводятся опоры или выполняется восстановление фасадов. В основном работы заключаются во внутренней и наружной отделке помещений, а также в ремонте трубопроводов и оборудования систем вентиляции, кондиционирования и отопления.

Выводы

На основании международного обзора данных по объемам строительства и потребления цемента в условиях кризиса и сопоставления данных по всем рассмотренным регионам (США, Европа, Германия и Россия) можно сделать следующие выводы:

1. Экономический рост является наиболее важным фактором, влияющим на объемы строительства и потребления цемента. Как правило, изменения объемов этих рынков происходят одновременно.
2. Изменения ВВП невелики по сравнению с изменениями объемов строительства и потребления цемента, однако они задают общее направление: рост или снижение.
3. Изменения в объемах потребления цемента более выражены, чем изменения в объемах строительства (в 3–6 раз).
4. В большинстве стран основным индикатором изменений в объеме потребления цемента является сектор строительства новых объектов.
5. Руководство цементных предприятий нуждается в достоверной, современной и подробной статистике по объемам строительства и соответствующих прогнозах. При составлении прогнозов по объему потребления цемента получение надежных статистических данных представляет большую сложность, чем процесс моделирования прогноза.
6. Наиболее важной информацией для составления прогнозов являются данные о выданных разрешениях на строительные работы и начатых строительных объектах, в то время как сведения по завершенным объектам строительства позволяют лишь описать изменения.
7. Объемы поставок цемента служат прекрасным индикатором как состояния экономики, так и строительства в целом.

MosBuild

Главная строительная и интерьерная выставка России

5–8 апреля 2016

Россия, Москва
ЦВК «Экспоцентр»

www.mosbuild.com

Строительные материалы и оборудование

- Строительные материалы
- Строительные технологии и Оборудование
- Инструменты и Крепеж
- Архитектурный свет. Электрика
- Ворота и Автоматика
- Окна и Фасады

Декоративные и отделочные материалы

- Обои
- Краски и Покрытия
- Напольные покрытия
- Интерьерный декор
- Керамика и Камень
- Сантехника. Интерьеры ванных комнат
- Бассейны, Сауны и СПА
- Двери и Замки
- Декоративный текстиль. Декор окна. Солнцезащита
- Декоративный свет

MosBuild

Организатор ITE

The Key Support Exhibition
by the Ministry of Commerce
of P.R.CHINA

2016 China International Cement Industry Exhibition

Concurrent

Shanghai and 6 Eastern China provinces Cement Industry Forum
2016 China International Cement Conference
Clean Energy and Cement Industry Summit
Construction waste and Cement Industry Summit

Cementtech Moves to Nanjing

May 12–14, 2016

Nanjing International Exhibition Center

Free Accmmodation and Meals will be provided to International Visitors

Organizer

China Building Materials Federation
China Cement Association
CCPIT Building Materials Sub Council

Sponsor

Beijing Building Materials Expo Science & Technology Development Co., Ltd.

Contact Information

Miss Elaine JIN
Tel:8610-88083329
Fax:8610-88084171
Cell:86-13520714365
Email: jinx@ccpitbm.org
Web: www.cementtech.org

CEMENTTECH