

ЕФЕКТИВНІСТЬ КОМПЛЕКСНОЇ АКТИВАЦІЇ ДИСПЕРСНОЇ ФРАКЦІЇ БЕТОННОГО БРУХТУ ЯК МІНЕРАЛЬНОЇ ДОБАВКИ ДО ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ

EFFICIENCY OF THE CONCRETE WASTE DISPERSED FRACTION ACTIVATION AS AN MINERAL ADDITIVE FOR PORTLAND CEMENT

Дворкін Л.Й., д.т.н., професор, ORCID: 0000-0001-8759-6318, Житковський В.В., к.т.н., доцент, ORCID: 0000-0003-1710-6082, Демчук Н.С. аспірант, Павлюк Р.В. аспірант (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне)

Dvorkin L., doctor of technical sciences, professor, ORCID: 0000-0001-8759-6318, Zhitkovsky V., candidate of technical sciences, associate professor, ORCID: 0000-0003-1710-6082, Demchuk N., PhD student, Pavluk R., PhD student (National University of Water Management Environmental Engineering, Rivne)

Стаття присвячена вивченню шляхів оптимального використання дисперсних частинок, що отримуються при подрібненні бетонних відходів (БВ) руйнування будівель у якості мінеральної добавки до цементу. Досліджено вплив різних способів підвищення активності бетонних відходів на хіміко-мінералогічний склад отриманих цементів та їх стандартні властивості.

The article presents experimental results on the feasibility of using crushed concrete waste (dispersed particles smaller than 1 mm remaining after sieving out coarser fractions intended for use as recycled aggregate) as a complete or partial replacement for ground granulated blast furnace slag in the production of Portland cement. Experimental studies have shown that the introduction of concrete waste without additional activation may lead to a reduction in the standard compressive strength of Portland cement. Activation of the dispersed fraction of concrete waste is achieved by increasing its fineness, the combined use of active mineral additives, and alkali-fluoride salts.

A full range of standard tests was conducted on the resulting cements, including determination of granulometric characteristics, chemical composition, water demand, setting times, compressive strength, and activity index. It was shown that the composition of concrete waste, particularly the content of cement paste and calcium hydroxide formed as a result of the hydrolysis during clinker minerals hydration, plays an important role. The

significance of the content of cement paste and calcium hydroxide in the dispersed fraction of concrete waste formed during hydration was confirmed. The application of activation measures in the introduction of 15% of the dispersed fraction of concrete waste in combination with blast furnace slag made it possible to obtain Portland cement that meets standard performance requirements.

Ключові слова: бетонний брукхт, клінкер, шлак, активація, портландцемент, мінеральна добавка, мінералогічний склад, міцність
recycled concrete, clinker, slag, activation, portland cement, mineral additive, mineralogical composition, strength

1. Стан проблеми. Одним з актуальних напрямків розвитку будівельного виробництва, що має велике як економічне, так і екологічне значення, є раціональне застосування відходів, які утворюються при демонтажі і руйнуванні будівельних конструкцій. Для України ця проблема має особливе значення у зв'язку з великими обсягами руйнування споруд цивільного і промислового призначення в результаті військових дій. Основну частину всієї маси відходів, що утворюються при демонтажі і руйнуванні будівельних конструкцій складає бетон [1, 2]. На даний час виконана велика кількість досліджень щодо можливих напрямків застосування бетонних відходів (БВ). Основні з них направлені на рециклінгове використання БВ в якості заповнювачів і наповнювачів бетонів і розчинів [3-7]. Різноманітні дослідження виконані також у напрямку утилізації рециклінгового порошку з бетонних відходів для часткової заміни цементу в бетонних виробках та конструкціях [8].

В процесі переробки БВ після сушіння звичайно надходять на подрібнення і класифікуються на 3 фракції. Найбільш крупна фракція (5,0-31,5 мм) призначена як крупний, середня (0,15-5 мм) як дрібний заповнювач і <0,15 мм як наповнювач цементів [9-14]. Для забезпечення високої реакційної здатності рекомендується щоб дисперсність бетонного порошку була співставна з дисперсністю цементу [15, 16].

Дослідження [17, 18] показали, що за фізико-хімічною характеристикою бетонні порошки суттєво відрізняються від традиційних активних мінеральних добавок – золи-виносу, доменних гранульованих шлаків та ін. Це обумовлено значною мірою наявністю в їх складі продуктів гідратації цементу. При сумарному вмісті Fe_2O_3 , Al_2O_3 і SiO_2 вище 70% за експериментальними даними можуть проявлятися пуцоланові властивості бетонних порошків [19].

Важливим параметром, що характеризує реакційну здатність, в т.ч. і пуцоланову активність, бетонних порошків є індекс активності цементів з добавкою бетонних порошків. У відповідності з діючими стандартами індекс активності визначається відношенням 28-добової міцності на стиск

розчинів з 30% добавки відносно міцності бездобавочних розчинів. Наявні експериментальні дані свідчать, що індекс активності розчинів з добавкою бетонних порошків коливається від 57 до 100% [20, 21].

Відповідно до ASTM C 618 міцність на стиск розчинів, що містять 20% активних добавок, має бути не менше 75% міцності зразків без добавок в 7 і 28 днів. Експериментально показано [22], що індекс активності розчинів, які містять бетонний порошок, підвищується зі зростанням його дисперсності. Негативний ефект має підвищення водов'язучого відношення.

Запропоновані механічний, термічний, карбонізаційний, хімічний і біомінеральний методи активації бетонних порошків як активних добавок в бетони та розчини [13, 23, 17]. Механічний метод полягає у підвищенні тонкості помелу порошків. Термічний метод активації передбачає термічну обробку порошків у діапазоні температур 400-800° С. В результаті термічної активації при температурі 700-800° С індекс активації може перевищити 80%, [17, 24].

Підвищення активності рециклінгових бетонних порошків досягається їх карбонізацією. Карбонізація кальцієвих і магнієвих сполук у складі БВ супроводжується утворенням термодинамічно стабільної форми CaCO_3 . Застосування карбонатних продуктів супроводжується зниженням емісії CO_2 , підвищенням якості бетонних порошків, знижуючи їх водопоглинання і утворюючи більш щільну структуру [25, 26].

Поряд з CaO і CaSO_4 хімічними активаторами бетонних порошків можуть слугувати Na_2SO_4 , NaOH , рідке скло, танінова кислота та інші хімічні продукти, [17, 27].

У більшості виконаних досліджень відмічено, що введення рециклінгових бетонних порошків в цементні системи без додаткової активації викликає зменшення міцнісних показників [27]. Цей ефект пояснюється підвищенням пористості цементних композитів, [29-31]. Значною мірою цьому сприяє підвищення водопотреби цементних розчинів і бетонів з додаванням бетонних порошків. При високій тонкості подрібнення бетонні порошки інтенсифікують реакції гідратації цементної пасти і підвищують щільність бетону, заповнюючи пори. Позитивний ефект спостерігається при додатковому з бетонними порошками введенні в цемент або бетонні суміші золи, шлаку, метакаоліну та інших активних добавок, [32].

Незважаючи на велику кількість досліджень, що стосуються ефективності рециклінгу тонкодисперсної фракції бетону в цементах, бетонах та розчинах ряд технологічних питань залишаються недостатньо висвітленими. Зокрема при отриманні цементу важливими є визначення найбільш раціонального виду активації рециклінгового бетону. Практичний інтерес представляє також оцінка ефективності комплексної активації дисперсної фракції бетонного брухту. На дослідження цих питань направлені виконані дослідження, результати яких відображені в даній статті.

2. Матеріали і методи досліджень

Для досліджень використовували клінкер виробництва «Волинь-Цемент» філія ПрАТ «Дікергофф Цемент Україна». Хіміко-мінералогічний склад клінкеру наведений в табл. 1.

Таблиця 1

Хіміко-мінералогічний склад клінкеру

Хімічний склад	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	R ₂ O
	66.29	21.17	5.33	3.97	0.63	0.75
Мінералогічний склад	C ₃ S		C ₂ S		C ₃ A	C ₄ AF
	72.94		9.02		10.08	7.49

Для досліджень було вибрано бетонний брукт з відходів руйнування будівель, приблизний вік яких 30...40 років. Міцність бетону, з якого був виготовлений брукт, оцінювали методом дробильності за ДСТУ Б В.2.7-71-98 «Щебінь і гравій із щільних гірських порід і відходів промислового виробництва для будівельних робіт». Методи фізико-механічних випробувань» і спеціальним градувальним графіком, адаптованим для оцінки бетонного брукту (рис. 1).

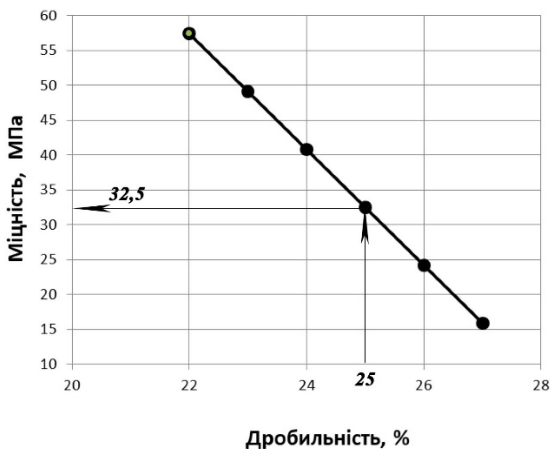


Рис.1. Графік залежності міцності вихідного бетону від дробильності бетонного брукту.

Хімічний склад брукту (табл. 2) визначали також як клінкеру за ДСТУ Б В.2.7-202:2009 «Цементи та матеріали цементного виробництва. Методи хімічного аналізу», а мінералогічний склад за допомогою рентгенівського дифрактометру. Бетонний брукт подрібнювали в лабораторній щоківій дробарці з наступним відсіванням порошковидної фракції крупністю до 1 мм.

Міцність проб бетонного брукту, що встановлена за дробильністю ставила 32,6 МПа. Показник рН суспензії бетонного порошку у воді - 9,81.

Вміст непрогідратованого цементного каменю був суттєво меншим, про що свідчила менша кількість непрогідратованих мінералів (табл. 2). Для визначення ефективності термічної активації порошки випалювали в муфельній печі при 600° С протягом 2-х год.

Таблиця 2

Хіміко-мінералогічний склад фракції бетонних відходів до 1 мм

Хімічний склад бетонних відходів, %					
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	
13,2	60,3	6,28	3,56	0,61	
Мінералогічний склад бетонних відходів, %					
гідросилікати і гідросульфалюмінати	портланди т	кварц	C ₃ S	C ₂ S	кальцит
1,44	0,68	79,87	0,86	2,09	12,9

Отримані бетонні порошки піддавали сумісному помелу з клінкером і гіпсом, а також активізуючими добавками – доменним гранульованим шлаком Криворізького металургійного комбінату та кремнефторидом натрію. Вміст в отриманих цементах меленого бетону складав 15%, шлаку – 15%, гіпсу – 5%, Na₂SiF₆ – 0,15%.

4. Результати експериментів та їх аналіз

Попередні досліди показали, що при введенні бетонного брухту питому поверхню цементу бажано підвищувати до 400-450 м²/кг. У подальшому таке значення питомої поверхні приймалось для всіх отриманих цементів. Склад і властивості отриманих цементів наведені у табл. 3.

Таблиця 3

Склад і властивості отриманих цементів

№ з/п	Склад цементу	НГ, %	Терміни тужавлення, хв.		Питома поверхня, см ² /г
			Поч.	Кін.	
1	Клінкер + гіпс+бетонний порошок	28.8	150	190	4077
2	Клінкер + гіпс + термічно (t=600°С) оброблений бетонний порошок 15%	28.0	165	230	3898
3	Клінкер + гіпс + бетонний порошок+ Na ₂ SiF ₆	26.0	270	350	4315
4	Клінкер + гіпс + шлак 15% + бетонний порошок 15%	28.3	120	170	4099
5	Клінкер + гіпс + шлак 15% + термічно (t=600°С) оброблений бетонний порошок 15%	29.3	175	240	4163
6	Клінкер + гіпс + шлак 15% + бетонний порошок 15% + Na ₂ SiF ₆	27.8	290	450	4263
7	Клінкер + гіпс + шлак 15%	27.8	170	210	3702
8	Клінкер + гіпс + шлак 30%	28.8	165	220	3803

Хімічний і мінералогічний склад отриманих цементів наведений в табл. 4 і 5. Характеристики міцності цементів показані на рис.2

Таблиця 4

Хімічний склад цементів з додаванням бетонного порошку

№ з/п	Хімічний склад, %							
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	R ₂ O	ВПП
1*	58,93	22,95	5,30	3,65	0,82	2,09	1,1	2,28
2	59,08	23,36	5,22	3,59	0,68	2,28	1,09	2,13
3	59,37	22,44	5,07	3,60	0,70	2,06	1,05	3,44
4	56,70	24,57	5,33	3,44	1,18	2,19	1,07	2,65
5	55,14	26,68	5,44	3,45	1,26	1,95	1,18	2,05
6	56,79	24,59	5,28	3,43	1,13	1,97	1,17	2,82
7	62,35	20,80	5,03	3,31	1,21	2,02	0,8	2,29
8	59,94	22,81	5,14	3,10	1,71	1,79	0,86	1,96

*- речовинний склад цементів наведений в табл. 3.

Таблиця 5

Мінералогічний склад цементів із додаванням бетонного порошку

№ з/п	C ₃ S	C ₂ S	C ₄ AF	C ₃ A	портландит	кварц	кальцит
1*	56,96	12,41	6,78	8,94	0,30	7,61	1,49
2	55,65	14,00	6,58	8,48	0,14	7,90	2,56
3	55,06	12,95	6,41	8,75	0,37	6,24	3,89
4	52,65	13,67	6,94	9,01	0,32	8,79	2,21
5	53,96	14,05	6,68	8,7	0,07	8,24	1,67
6	53,13	15,21	6,62	8,48	0,28	7,26	2,21
7	60,09	13,33	7,10	9,71	0,13	0,28	3,08
8	64,99	9,74	5,77	10,47	0,06	0,13	1,41

*- речовинний склад цементів наведений в табл. 3.

Міцність при стиску, МПа

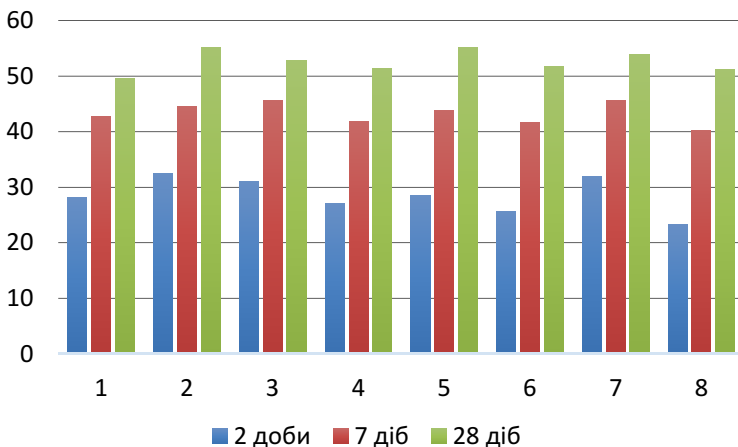


Рис. 2. Вплив термічної та хімічної активації на міцність цементу з дисперсною фракцією бетонного брухту:

1. Клінкер + гіпс+бетонний порошок
2. Клінкер + гіпс + термічно ($t=600^{\circ}\text{C}$) оброблений бетонний порошок 15%
3. Клінкер + гіпс + бетонний порошок+ Na_2SiF_6
4. Клінкер + гіпс + шлак 15% + бетонний порошок 15%
5. Клінкер + гіпс + шлак 15% + термічно ($t=600^{\circ}\text{C}$) оброблений бетонний порошок 15%
6. Клінкер + гіпс + шлак 15% + бетонний порошок 15% + Na_2SiF_6
7. Клінкер + гіпс + шлак 15%
8. Клінкер + гіпс + шлак 30%

Аналіз хімічного складу отриманих цементів показує, що ведення бою збільшує в них вміст SiO_2 і зменшує CaO . Це особливо стосується цементів з додатковим введенням доменного шлаку. Відповідно за рахунок заміни бездобавочного цементу бетонним порошком зменшується вміст C_3S .

Експериментальні дані показали, що строки тужавлення і нормальна густина портландцементу при питомій поверхні $400\ldots 420 \text{ м}^2/\text{кг}$ з добавкою 15 % бетонного порошку суттєво не змінюються. Відмічається деяке подовження термінів тужавлення при використанні кремнефториду натрію як активатора

Аналіз міцнісних показників досліджених цементів (рис. 2) показав, що введення 15% бетонного порошку порівняно з контрольним цементом, але з додаванням 15% доменного шлаку на 9% у 2-х добовому і на 7% у 28 добовому віці знижує міцність цементу. Цей порівняно невисокий недобір міцності ліквідується при термічній обробці порошку, а також при введенні

добавки кремнефтористого натрію. Позитивний ефект спостерігається при сумісному введенні в цемент 15% бетонного бою і 15% доменного шлаку. При цьому отриманий цемент має практично таку ж марочну міцність як цемент лише при 15% доменного шлаку, а при термічній обробці бою як цемент з 30% шлаку.

Висновок:

Застосування розглянутих методів активації дозволило при введенні 15 % дисперсної фракції бетонних відходів як мінеральної добавки у поєднанні з доменним шлаком отримати портландцемент, що відповідає нормативним вимогам. Термічна та хімічна активація дисперсних частинок бетонного брухту нівелює зниження міцності цементу, що спостерігається на початковій стадії твердіння.

Дослідження було виконане за підтримки програми Innovate Ukraine, що реалізується, британським інноваційним агентством, "Інноваційна Україна – підтримка енергетичного відновлення України" у рамках грантового проекту № 10097027 «S3 – Безпечна, стійка та швидка відбудова України» / "S3 – Safe, Sustainable, and Swift Reconstruction of Ukraine".

1. Tanash, A.O.; Muthusamy, K.; Yahaya, F.M.; Ismail, M.A. Potential of recycled powder from clay Brick, sanitary Ware, and concrete waste as a cement substitute for Concrete: An overview. *Constr. Build. Mater.* **2023**, *401*, 132760;
2. Zito, S.V.; Irassar, E.F.; Rahhal, V.F. Recycled Construction and Demolition Waste as Supplementary Cementing Materials in Eco-Friendly Concrete. *Recycling* **2023**, *8*, 54.
3. Li, L.G.; Lin, C.J.; Chen, G.M.; Kwan, A.K.H.; Jiang, T. Effects of packing on compressive behaviour of recycled aggregate concrete. *Constr. Build. Mater.* **2017**, *157*, 757–777.
4. Jiang, Y.; Li, B.; Liu, S.; He, J.; Hernandez, A.G. Role of recycled concrete powder as sand replacement in the properties of cement mortar. *J. Clean. Prod.* **2022**, *371*, 133424.
5. Guo, H.; Shi, C.; Guan, X.; Zhu, J.; Ding, Y.; Ling, T.C.; Zhang, H.; Wang, Y. Durability of recycled aggregate concrete—A review. *Cem. Concr. Compos.* **2018**, *89*, 251–259.
6. Kancheva, Y.D.; Zaharieva, R.A. Recycling of concrete construction and demolition waste in alternative binders: Part 2—Environmental footprint. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2020**, *951*, 012009.
7. Deng, X.; Li, J.; Lu, Z.; Zhang, J.; Luo, K.; Niu, Y.; Hu, J.; He, K. Rheological and early hydration of cementitious material containing recycled concrete powders collected from recycled aggregates. *Constr. Build. Mater.* **2023**, *393*, 132108;
8. Kaptan, K.; Cunha, S.; Aguiar, J. A Review of the Utilization of Recycled Powder from Concrete Waste as a Cement Partial Replacement in Cement-Based Materials: Fundamental Properties and Activation Methods. *Appl. Sci.* **2024**, *14*, 9775;
9. Tang, Q.; Ma, Z.; Wu, H.; Wang, W. The utilization of eco-friendly recycled powder from concrete and brick waste in new concrete: A critical review. *Cem. Concr. Compos.* **2020**, *114*, 103807.
10. Kim, J. Influence of quality of recycled aggregates on the mechanical properties of recycled aggregate concretes: An overview. *Constr. Build. Mater.* **2022**, *328*, 127071.
11. Nedeljkovic, M.; Visser, J.; Šavija, B.; Valcke, S.; Schlangen, E. Use of fine recycled concrete aggregates in concrete: A critical review. *J. Build. Eng.* **2021**, *38*, 102196;
12. Chinzorigt, G.; Lim, M.K.; Yu, M.; Lee, H.; Enkbold, O.; Choi, D. Strength, shrinkage and creep and durability aspects of concrete including CO₂ treated recycled fine aggregate. *Cem. Concr. Res.* **2020**, *136*, 106062;

13. Yang, Y.; Kang, Z.; Zhan, B.; Gao, P.; Yu, Q.; Wang, J.; Zhao, W.; Zhang, Y.; Bi, W.; Yang, C.; et al. Short review on the application of recycled powder in cement-based materials: Preparation, performance and activity excitation. *Buildings* **2022**, *12*, 1568;
14. Duan, Z.; Hou, S.; Xiao, J.; Li, B. Study on the essential properties of recycled powders from construction and demolition waste. *J. Clean. Prod.* **2020**, *253*, 119865.
15. Rocha, J.H.A.; Toledo Filho, R.D. The utilization of recycled concrete powder as supplementary cementitious material in cement-based materials: A systematic literature review. *J. Build. Eng.* **2023**, *76*, 107319.
16. He, Z.H.; Han, X.D.; Zhang, M.Y.; Yuan, Q.; Shi, J.Y.; Zhan, P.M. A novel development of green UHPC containing waste concrete powder derived from construction and demolition waste. *Powder Tech.* **2022**, *398*, 117075;
17. Zhang, D.; Zhang, S.; Huang, B.; Yang, Q.; Li, J. Comparison of mechanical, chemical, and thermal activation methods on the utilisation of recycled concrete powder from construction and demolition waste. *J. Build. Eng.* **2022**, *61*, 105295.
18. Kaliyavaradhan, S.K.; Ling, T.C.; Mo, K.H. Valorization of waste powders from cement-concrete life cycle: A pathway to circular future. *J. Clean. Prod.* **2020**, *268*, 122358;
19. ASTM C618; Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. American Society for Testing and Materials: West Conshohocken, PA, USA, 2003;
20. Yang, J.; Guo, Y.; Tam, V.W.; Tan, J.; Shen, A.; Zhang, C.; Zhang, J. Feasibility of recycled aggregates modified with a compound method involving sodium silicate and silane as permeable concrete aggregates. *Constr. Build. Mater.* **2022**, *361*, 129747.
21. *BS EN 196-5:2011*; Methods of Testing Cement Pozzolanicity Test for Pozzolanic Cement. European Standard: Brussels, Belgium, 2011.
22. Jagadesh, P.; Oyeibisi, S.; Muthu, A.H.; Sarulatha, A.; Supikshaa, K.; Sor, N.A.; Mydin, M.A.O. Recycled concrete powder on cement mortar: Physico-mechanical effects and lifecycle assessments. *J. Build. Eng.* **2024**, *86*, 108507.
23. Wu, H.; Yang, D.; Ma, Z. Micro-structure, mechanical and transport properties of cementitious materials with high-volume waste concrete powder and thermal modification. *Constr. Build. Mater.* **2021**, *313*, 125477.
24. Sui, Y.; Ou, C.; Liu, S.; Zhang, J.; Tian, Q. Study on Properties of Waste Concrete Powder by Thermal Treatment and application in Mortar. *Appl. Sci.* **2020**, *10*, 998;
25. Qian, X.; Xu, W.; Wang, Y.; Fang, H.; Jing, Z.; Chen, P. Revisiting the carbonation of recycled concrete fine: A pH-cycle carbonation method. *J. Build. Eng.* **2023**, *77*, 107438;
26. Tam, V.W.; Butera, A.; Le, K.N.; Da Silva, L.C.; Evangelista, A.C. A prediction model for compressive strength of CO₂ concrete using regression analysis and artificial neural networks. *Constr. Build. Mater.* **2022**, *324*, 126689;
27. Chen, L.; Wei, M.; Lei, N.; Li, H. Effect of chemical–thermal activation on the properties of recycled fine powder cementitious materials. *Case Stud. Constr. Mater.* **2024**, *20*, 02956.
28. Kim, J.; Nciri, N.; Sicakova, A.; Kim, N. Characteristics of waste concrete powders from multi-recycled coarse aggregate concrete and their effects as cement replacements. *Constr. Build. Mater.* **2023**, *398*, 132525;
29. Li, S.; Gao, J.; Li, Q.; Zhao, X. Investigation of using recycled powder from the preparation of recycled aggregate as a supplementary cementitious material. *Constr. Build. Mater.* **2021**, *267*, 120976;
30. Ohemeng, E.A.; Ekolú, S.O.; Quainoo, H.; Naghizadeh, A. Economical and eco-friendly masonry mortar containing waste concrete powder as a supplementary cementitious material. *Case Stud. Constr. Mater.* **2022**, *17*, e01527.
31. Sui, Y.; Liu, S.; Ou, C.; Liu, Q.; Meng, G. Experimental investigation for the influence of graphene oxide on properties of the cement-waste concrete powder composite. *Constr. Build. Mater.* **2021**, *276*, 122229;
32. D. Oliveira de Lima, et.al. Assessment of the potential use of construction and demolition waste (CDW) fines as eco-pozzolan in binary and ternary cements, *Construction and Building Materials*, Volume 411, 2024, 134320