

**УДК 691.5**

**ЕФЕКТИВНІСТЬ ВИКОРИСТАННЯ ЛУЖНОГО  
ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ З ДОБАВКОЮ СУЛЬФАТУ  
КАЛЬЦІЮ**

**ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЩЕЛОЧНОГО  
ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТА С ДОБАВКОЙ СУЛЬФАТА  
КАЛЬЦИЯ**

**THE EFFICIENCY OF THE USE OF ALKALINE SLAG PORTLAND  
CEMENT WITH THE ADDITION OF CALCIUM SULFATE**

**Гоц В.І., д.т.н., проф., Ластівка О.В., аспірант** (Київський національний університет будівництва і архітектури, м. Київ) **Руденко І.І., докторант., ст. наук. співр.** (Науково – дослідний інститут в'язучих речовин і матеріалів ім. В.Д. Глуховського Київського національного університету будівництва і архітектури, м. Київ)

**Гоц В.И., д.т.н., проф., Ластівка О.В., аспирант** (Киевский национальный университет строительства и архитектуры, г. Киев) **Руденко И.И., докторант, ст. науч. сотр.** (Научно– исследовательский институт вяжущих веществ и материалов им. В.Д. Глуховского Киевского национального университета строительства и архитектуры, г. Киев)

**Gotc V.I., DSc, prof., Lastivka O.V., postgraduate student** (Kiev national university of civil engineering and architecture, Kiev) **Rudenko I.I., doctoral candidate, senior researcher,** (V.D. Glukhovskii Scientific research institute on binders and materials Kiev national university of civil engineering and architecture, Kiev)

**Наведені результати впливу вмісту сульфату кальцію на формування властивостей лужних шлакопортландцементів в залежності від вмісту шлакової складової та зміні лужного компоненту в системі.**

**Приведены результаты влияния содержания сульфата кальция на формирование свойств щелочных шлакопортландцементов в зависимости от содержания шлака и щелочного компонента в системе.**

**The influence of calcium sulphate on properties of alkaline slag cement, depending on content of slag and alkaline component, are presented in the paper.**

## **Ключові слова:**

Сульфат кальцію, шлакопортландцемент, лужний компонент, властивості  
Сульфат кальція, шлакопортландцемент, щелочной компонент, свойства  
Calcium sulphate, slag cement, alkaline component, properties

**Вступ.** Однією з найактуальніших проблем сучасної будівельної галузі є розробка і впровадження ресурсозберігаючих технологій, що сприяє широкому застосуванню промислових відходів як сировини для виробництва будівельних матеріалів.

Оскільки виготовлення портландцементу призводить до споживання природних мінеральних сировинних і енергетичних ресурсів, супроводжується значними обсягами викидів в навколишнє середовище вуглекислого газу - доцільно здійснити заміну частини клінкеру на матеріали техногенного походження. Здебільшого для виробництва цементів та матеріалів на їх основі використовують шлаки металургійної промисловості. Шлакопортландцемент - є одним з найбільш економічно ефективних видів в'язучих речовин оскільки при його виробництві значна кількість клінкеру замінюється доменним гранульованим шлаком. Такий цемент має ряд технічних переваг над бездобавочним портландцементом: стійкість до м'яких і сульфатних вод, підвищена жаростійкість, зменшені тепловиділення і усадка [1]. Однак цементи з високим вмістом шлаку не користуються попитом для виробництва товарного бетону, що зумовлено їхнім повільним тужавленням та невисоким темпом набору міцності, особливо на ранніх етапах твердіння.

Найбільш ефективними способами покращення властивостей шлакопортландцементу є підвищення його питомої поверхні та введення активізуючих добавок у вигляді сполук лужних металів, що призводять до утворення в цементній матриці гідратних луговміщуючих новоутворень, які забезпечують високу когезію, міцність і щільність штучного каменю, дозволяють зменшити використання клінкерної складової на 50...90% без втрати активності в'язучої композиції [2, 3].

Доцільність введення сполук лужних металів до портландцементу ґрунтується, в першу чергу, на ідеї підвищення його міцності шляхом прискорення гідратації клінкеру і збільшення її ступеня (глибини), особливо на ранніх етапах тверднення. Основною проблемою реалізації цієї ідеї є забезпечення задовільних строків тужавлення таких цементів [4, 5]. Це пов'язано з виведенням гіпсу з процесу структуроутворення цементного тіста в початковий період гідратації в результаті обмінних реакцій з сполуками лужних металів. В залежності від співвідношення «двуводний гіпс: сіль лужного металу» реакції обміну протікають по-різному. Так, наприклад, при молярному співвідношенні гіпс: поташ = 1:1 протікає реакція з формуванням кальциту і  $(CaCO_3)$  і арканіту  $(K_2SO_4)$ ; при пониженому вмісті поташа (молярне співвідношення гіпс: поташ = 2:1) замість арканіту фіксується

формування нерозчинного в водних розчинах мінералу - сингеніту ( $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ); при молярному співвідношенні гіпс: поташ =1:2 спостерігається формування кальциту, арканіту при залишках поташа і повній відсутності сингеніту, гіпсу. Реакція зі сполуками лужних металів унеможливує сповільнення двуводним гіпсом гідратації трикальцієвого алюмінату, що призводить до занадто швидкого тужавлення цементного тіста і формування рихлої, крупнопористої структури цементного каменю [6].

Для вирішення цієї проблеми авторами [7] запропоновано при введенні до складу цементу солей лужних металів обов'язково вилучити гіпс, але ввести поверхнево-активну речовину (ПАР) - пластифікатор, що забезпечує ефект сповільнення тужавлення.

Авторами [8-10] показана можливість отримання безгіпсового лужного шлакопортландцементу, за рахунок введення сполук лужних металів різної природи з обов'язковим використанням модифікуючих хімічних добавок пластифікуючої групи і тих, що регулюють тужавлення.

Проте все ще залишається відкритим питання впливу добавки сульфату кальцію різних модифікацій на властивості лужного шлакопортландцементу. В роботі [11] виявлено, що доцільна для використання модифікація сульфату кальцію і вміст цієї добавки в цементі з високим вмістом лужного компоненту залежить від реакційної здатності і вмісту  $C_3A$  в клінкері.

Метою даної роботи є виявлення доцільності модифікації лужного шлакопортландцементу добавкою сульфату кальцію, що є перспективним з огляду на можливість використання в якості сировини для цього виду цементу промислового продукту – цементів типу ШПЦ III/ А-С.

**Сировинні матеріали і методи досліджень.** При проведенні досліджень були використанні портландцементний клінкер Миколаївського цементного заводу, доменний гранульований шлак ОАО «ММК ім. Ілліча» з  $M_0=1,1$ . Хімічний склад клінкеру і шлаку представлені в таблиці 1.

Як лужний компонент застосовували технічну кальциновану соду ( $Na_2CO_3$ ), яку вводили до складу цементу в дисперсному стані. В якості модифікуючих добавок використовувались: лігносульфонат натрію (ЛСТ), гідрофобізатор 136-41 (кол. ГКЖ-94) та сульфат кальцію в модифікації напівводного гіпсу ( $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ ).

Введення (ЛСТ) – призводить до зниження В/Ц, уповільнює швидкість гідратації клінкерної складової і запобігає “хибному” тужавленню. Використання гідрофобізатору сприяє інтенсифікації помелу цементних складових, запобігає сорбції вологи з повітря і обумовлює збереження властивостей досліджуваного цементу з часом.

Таблиця 1

Хімічний склад вихідних сировинних матеріалів

Складові	Вміст оксидів, мас.%,								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	в.п.п.
Клінкер	21,3	5,7	4,62	-	1,2	64,9	0,3	0,86	0,12
Шлак	39,0	5,9	0,3	0,5	5,82	47,3	-	1,54	-

**Результати досліджень.** В загальному випадку проведені дослідження показали, що модифікація лужного шлакопортландцементу напівводним гіпсом дозволяє подовжити терміни тужавлення. Ефективність дії добавки сульфату кальцію в цій модифікації залежить від вмісту шлаку і лужного компоненту в цементі. Так, при вмісті шлаку в діапазоні від 50 до 69% та 2,5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  вміст добавки напівводного гіпсу 10,5% визначає подовження початку тужавлення цементу від 59 до 95 хв в порівнянні з безгіпсовими системами - 45...80 хв (рис. 1). При збільшенні вмісту  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до 3,5...4,5% при вказаному вмісті шлаку початок тужавлення цементу з добавкою напівводного гіпсу становить 38...64 хв., тоді як без добавки - 10..25 хв. При максимальному вмісті шлаку в цементі (88%) найбільше розширення строків тужавлення досягається при 10,5% добавки  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (вміст кальцинованої соди 2,5%) - до 100 хв, що є близьким до характеристики не модифікованого складу цементу (110 хв). Однак, при збільшенні вмісту соди до 3,5...4,5% терміни тужавлення лужного шлакопортландцементу різко скорочуються.

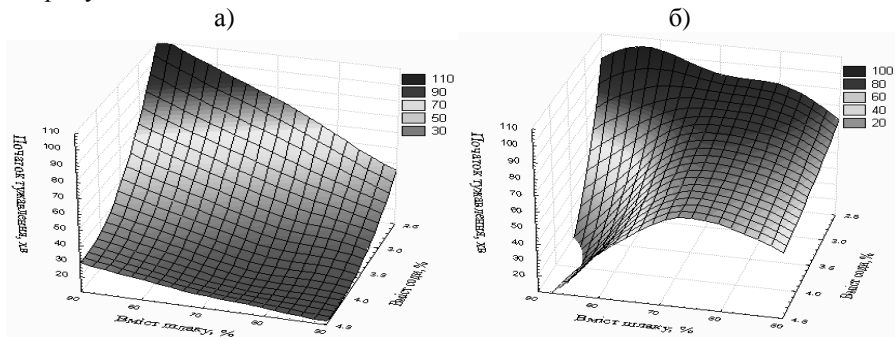


Рис. 1. Зміна термінів тужавлення лужного шлакопортландцементу;  
а) безгіпсовий лужний цемент, в) лужний цемент модифікований сульфатом кальцію в кількості 10,5%

Максимальні значення ранньої міцності цементних систем 21,7...23 МПа (після 2 діб тверднення) досягаються при введенні добавки напівводного гіпсу в кількості 10,5% за умови мінімального вмісту шлаку 50% в розглянутому діапазоні (50-88%) та вмісту кальцинованої соди 2,5...4,5% (рис. 2). Зазначені показники перевищують відповідні значення ранньої міцності (20,5...21,4 МПа) цементних систем не модифікованих добавкою сульфату кальцію.

З підвищенням вмісту шлаку до 69% рання міцність в'язучого помітно знижується і після 2 діб тверднення становить 8...10 МПа. При максимальному вмісті шлаку (88%) міцність цементу зменшується до 2...4 МПа. На 7 добу тенденція впливу вмісту шлаку на міцність цементу не змінюється. З підвищенням вмісту шлаку в системі міцність цементу знижується. Однак, в марочному віці найвищі показники міцності (48...52 МПа) досягаються цементними системами з вмістом шлаку в межах 55...70%

та вмісті кальцинованої соди 2,5...4,5%, що перевищує міцність безгіпсових цементних систем-аналогів (39...42 МПа).

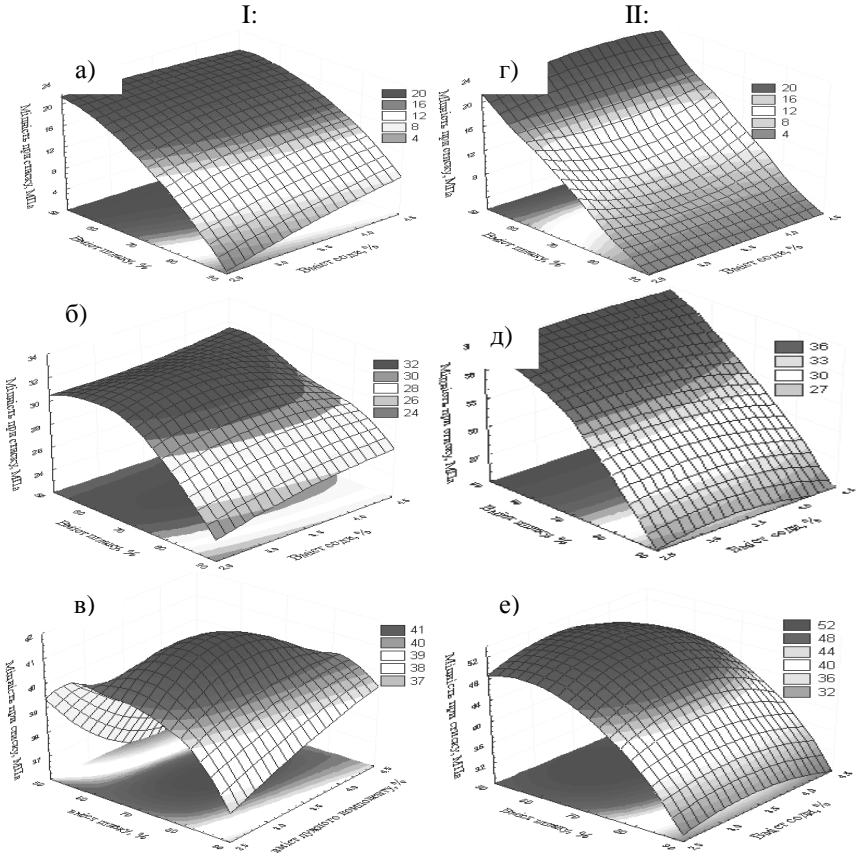


Рис. 2. Ізопараметричні діаграми зміни міцності при стиску лужного шлакопортландцементу; I: безгіпсовий цемент на 2(а), 7(б), 28(в) добу твердіння, II: цемент модифікований сульфатом кальцію в кількості 10,5% на 2(г), 7(д), 28(е) добу твердіння

Таким чином, на прикладі напівводного гіпсу показано доцільність присутності добавки сульфату кальцію в складі лужного шлакопортландцементу. В зв'язку з цим проводяться дослідження по визначенню залежності властивостей лужних шлакопортландцементів від модифікації сульфату кальцію [12] в їх складі.

**Висновки:**

1. Показано принципову можливість покращення експлуатаційних характеристик лужного шлакопортландцементу шляхом його модифікації добавкою сульфату кальцію. Доцільність введення сульфатовміщуючого

компоненту залежить від його модифікації, витрати, співвідношення клінкерної і шлакової складової в складі цементу, вмісту лужного компоненту. При зменшенні вмісту клінкеру та відповідному збільшенні вмісту шлаку в цементі, доцільна витрата сульфату кальцію знижується та підвищується роль лужного компоненту, що зумовлено принципами композиційної побудови лужного шлакопортландцементу. Із збільшенням вмісту клінкеру в цементі доцільна витрата сульфату кальцію зростає в зв'язку з підвищенням вмісту та реакційної здатності  $C_3A$  в композиції.

2. На прикладі напівводного гіпсу показано вплив сульфату кальцію на властивості лужного шлакопортландцементу – досягається можливість регулювати термінами тужавлення і підвищити міцність в межах 20% в порівнянні з контрольним складом (без добавки).

3. Розроблені і оптимізовані склади лужного шлакопортландцементу модифікованого сульфатом кальцію, які відповідають вимогам ДСТУ Б В.2.7-181:2009, відносяться до лужних цементів марок 400, 500, і дають можливість використання в якості сировинних матеріалів – шлакопортландцементів загальнобудівельного призначення.

1. Ушеров - Маршак А. Шлакопортландцемент и бетон / А.Ушеров — Маршак, З.Гергичны, Я.Маломепши/ — Х.: Колорит, 2004. — 154с. 2. Кривенко П.В., Рунова Р.Ф., Руденко И.И., Ледовских Д.А. Эффективность шлаковых цементов / Сб. докладов 7 й международной научно-технической конференции "Современные технологии сухих смесей в строительстве "Mixbuld" // 2-е Научные чтения по цементу "Энергосберегающие технологии при производстве цементов", 22-24 ноября 2005 г., Санкт Петербург, 2005. — С. 67-73. 3. Кривенко П. В., Петропавловський О. М., Гелевера О. Г. Цементи з високим вмістом мінеральних домішок природного і техногенного походження / Будівництво України. — 2006. — №1. — С. 39-45. 4. Шпынова Л.Г., Саницкий М.А., Шийко О.Я., Костюк П.Я. Эффективность применения рядового и безгипсового портландцементов с добавками поташа при зимнем бетонировании/ Изв. вузов / Строительство и архитектура, 1985, №10. - С. 65-69. 5. Шпынова Л.Г., Саницкий М.А., Шийко О.Я., Иванова О.С. Безгипсовый портландцемент с добавкой поташа для зимнего бетонирования // Бетон и железобетон, 1988, №3. С. 21 - 23.]. 6. Саницкий М.А., Соболев Х.С., Шевчук Г.Я. Лоскутов Ю.А., Шевчук Г.Я. Эффективные быстротвердеющие безгипсовые портландцементы // Цемент, 1989, №8. - С. 16-17. 7. Одлер И., Скальны Я., Бранауэр С. Свойства системы «клинкер лигносульфонат - карбонат» / Шестой международный конгресс по химии цемента. - М.: Стройиздат, 1976, т. II, книга 2. - С. 30-32. 8. Пушкарьова К.К., Гончар О.А., Бондаренко О.П. Особливості процесів формування структури та властивостей швидкоотверднующих бетонів на основі лужного шлакопортландцементу / Будівельні матеріали, виробі та санітарна техніка. Науково-технічний збірник. №26, 2007. – С. 83-90. 9. Krivenko P., Petropavlovskii O., Mokhort N., Pushkar V. Influence of alkali activation on the structure formation and properties of blastfurnace cements / Proceed. 3-d Intern. Symposium "Non-traditional cement&concrete", – Brno, 2008. – pp. 410-424. 10. Кривенко П.В., Блажис А.Р., Ростовская Г.С. Щелочной шлакопортландцемент // Строительные материалы и изделия. – 2002 - №3. – С.8-10. 11. Штарк Й., Вихт В. Цемент и известь / Пер. с нем. – А. Тулганова. Под ред. П. Кривенко. Киев, 2008, 480 с. 12. Белянкин, Д. С. Гипс и продукты его обезвоживания Текст. / Д. С. Белянкин, Л. Г. Берг // Местные материалы. М., 1949. – №11. – С.11-15.