

Токарчук В. В.,  
Сокольников В. Ю.,  
Свідерський В. А.

## ВПЛИВ СКЛАДУ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБАВОК НА ВЛАСТИВОСТІ ЦЕМЕНТІВ

*Вивчено вплив силікатовміщуючих матеріалів різного походження на властивості цементів. Встановлено, що на швидкість процесів тверднення цементів впливає стан силікатної і алюмінатної складової добавки. Наявність аморфного кремнезему або скла в добавці призводить до повільного набору міцності цементів в ранні строки тверднення, а введення в цемент термооброблених матеріалів з високим вмістом термоактивованих алюмінатів дозволяє суттєво пришвидшити цей процес.*

**Ключові слова:** цемент, мінеральні добавки, відходи вуглевидобування, нормальна густина, гідратація, тверднення, властивості.

### 1. Вступ

Значна ресурсо- і енергоємність цементної галузі примушує підприємства розвинутих країн шукати шляхи їх зменшення за рахунок зміни технологічних циклів виробництва цементу, а також широкого використання вторинних сировинних матеріалів та відходів. Відомо, що сьогодні енергозатрати в Україні досягають до 60 % загальних витрат на виробництво 1 тонни цементу. Тому головними напрямками у виробництві та застосуванні цементів залишаються освоєння енергоекономічних способів виробництва нових малоенергоємних в'язучих на основі портландцементного клінкеру. Застосування в'язучих, що містять мінеральні добавки, дає можливість не тільки економити енергетичні ресурси, але і збільшувати кількість одержуваного цементу та об'єм виробництва бетону на його основі. В цьому плані особливий практичний інтерес представляє випуск композиційних цементів [1]. Виробництво таких цементів потребує розширення сировинної бази активних мінеральних добавок, тому дослідження, які дозволяють виявити критерії, за якими необхідно проводити пошук потенціальних добавок для виробництва композиційних цементів є актуальними.

### 2. Аналіз літературних даних і постановка проблеми

В даний час при виробництві композиційних цементів використовується значна кількість різних кремнеземвміщуючих добавок [2, 3]. При цьому не завжди враховуються особливості структури кремнезему та характер процесів, які відбуваються при гідратації таких в'язучих систем.

Метою даної роботи є порівняння процесів тверднення цементів з вмістом різних, за мінералогічним складом та походженням, мінеральних добавок. Для цього були вибрані силікатовміщуючі матеріали, використання яких загальновідомо (опока, трепел, гранульований доменний шлак, зола-винесення), так і матеріалів, які використовуються частково, або не використовуються взагалі (природні: базальт, цеоліт та термоактивовані: відходи збагачення вугільних відвалів).

Вибрані добавки мають значні відмінності як за походженням, так і за вмістом мінералів. Нижче наведені основні характеристики вибраних добавок.

**Опока** — осадова мікропориста порода, що складається з аморфного кремнезему (опалу) з домішками

глинистої речовини, скелетних часток організмів, мінеральних зерен (кварцу, польових шпатів, глауконітів). Вміст  $\text{SiO}_2$  досягає 92–98 мас. %.

**Трепел** — пухка або слабо зцементована, тонкопориста опалова осадова порода. Відрізняється малим вмістом органічних залишків; складається з дрібних сферичних опалових тілець (глобул) розміром 0,01–0,001 мм, з домішкою глинистих мінералів, глауконіту, кварцу, польових шпатів [4].

**Цеоліти** — велика група близьких за складом і властивостями мінералів, водні алюмосилікати кальцію і натрію з підкласу каркасних силікатів [5, 6].

Поширені досить широко головним чином в низькотемпературних гідротермальних жилах, а також у мигдаликах і тріщинах ефузивних порід, де утворюються як продукти поствулканічних процесів.

**Базальти** — ефузивні породи чорного кольору. Складається переважно з плагіоклазу, ортоклазу, піроксену, мусковіту і вулканічного скла.

**Гранульований доменний шлак** — відходи металургійного виробництва [7, 8]. Мінералогічний склад представлений переважно мелелітом, воластонітом, ранкінітом і скловидною фазою.

**Зола-винесення** — відходи згоряння вугілля на теплогенеруючих станціях, які представлені переважно скловидною фазою та кварцем [9].

**Відходи переробки вугільних відвалів** — залишки переробки вугільних відвалів після вилучення вугільної складової та термообробки з метою переведення залізо-вміщуючої складової в магнітний стан для подальшої сепарації. Температура термообробки коливається в межах від 600 до 800 °С. В зв'язку з тим, що вказаний процес проводиться для вилучення заліза і повністю відноситься до витрат збагачення, ці відходи значно дешевші за метакоалін. Останній набуває популярності серед виробників бетону та бетонних виробів за рахунок інтенсифікуючого ефекту на міцність виробів та позитивний вплив на деякі інші властивості [10]. Температура випалу метакоаліну досягає 1200 °С.

### 3. Результати досліджень впливу мінеральних добавок на фізико-механічні властивості цементів

Було вивчено вплив різних кремнеземвміщуючих матеріалів на фізико-механічні характеристики

цементів, а також на особливості процесів гідратації цих цементів в залежності від структурних відмінностей різних добавок.

Хімічний склад добавок, які використовувалися, наведений в табл. 1.

Таблиця 1

Хімічний склад кремнеземвміщуючих матеріалів

Матеріал	Вміст оксидів, мас. %							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	H <sub>2</sub> O	інші	п. п. п.
Опока	71,1	7,9	2,3	2,5	1,9	1,8	1,0	11,5
Трепел	69,1	8,0	1,8	1,5	1,4	1,4	0,3	16,5
Базальт	49,4	11,8	15,2	10,4	4,1	0,7	6,4	2,0
Цеоліт	71,5	12,0	2,8	1,5	1,8	2,1	0,5	7,8
Шлак доменний	37,9	6,8	1,3	41,0	7,7	1,8	2,8	0,7
Зола-виносу	52,4	22,9	10,1	3,1	2,1	4,1	2,8	2,5
Відходи переробки	57,3	22,7	7,4	1,3	1,8	6,5	3,0	—

Треба відмітити, що у вибраних добавках вміст найбільш важливих оксидів, з точки зору процесів гідратації цементів, коливається в межах: оксид кремнію від 37,9 до 71,1 мас. %, а оксид алюмінію від 6,8 до 22,9 мас. %. Наявність та кількість інших оксидів не так суттєво впливає на процеси гідратації композиційних цементів.

Мінералогічний склад добавок відрізняється один від одного більш суттєво (табл. 2).

Таблиця 2

Мінералогічний склад кремнеземвміщуючих матеріалів

Матеріал	Мінерали, які присутні в матеріалах
Опока	Кварц, кристобаліт, польовий шпат, кальцит, доломіт
Трепел	Слюда, кліноптилоліт, кварц, кристобаліт
Базальт	Плагіоклаз, піроксен, гематит, магнетит, кварц
Цеоліт	Кварц, кристобаліт, кліноптилоліт, слюда, кальцит
Шлак доменний	Меліліт, двокальцієвий силікат
Зола-виносу	Кварц, гематит
Відходи переробки	Кварц, слюда, плагіоклаз

Якщо опока, трепел і частково цеоліти представлені переважно аморфним кремнеземом та глинистими мінералами, то доменний шлак та зола-виношення містять значну кількість склофази. Дещо відмінний склад у базальту: цей матеріал містить кристалічні фази з невеликою кількістю скла.

Найбільш цікавий мінералогічний склад у відходах переробки відвальних порід вуглевидобування. Значна частина представлена аморфним кремнеземом та алюмо-вміщуючою складовою, але в той же час зберігаються кристалічні фази вихідних мінералів, в тому числі плагіоклазу і слюди.

Таким чином, як за хімічним, так і за мінералогічним складом вибрані добавки суттєво відрізняються, що дозволить в подальшому визначити які саме фактори найбільше впливають на фізико-механічні характеристики цементів.

Вивчення впливу кремнеземвміщуючих добавок на фізико-механічні властивості цементів проводилися в малих зразках розміром 20 x 20 x 20 мм у віці 1, 3 і 28 діб. Вміст добавок в цементах складав від 10 до 50 мас. % через кожні 10 мас. %.

Певний вплив на міцність цементів має кількість води, яка необхідна для утворення цементного тіста потрібної консистенції. Тому було цікаво розглянути вплив добавок на нормальну густину цементного тіста в залежності від виду і вмісту добавок (табл. 3). Нормальна густина вихідного бездобавочного цементу складала 29,0 мас. %.

Таблиця 3

Нормальна густина цементів з мінеральними добавками (%)

Вміст добавок, мас. %	Добавка						
	Опока	Трепел	Цеоліт	Базальт	Шлак	Зола	Відходи
10	31,2	30,0	33,6	29,0	27,6	27,6	29,4
20	34,2	35,0	36,2	28,5	27,6	28,2	30,6
30	37,2	38,2	38,1	28,5	27,0	28,2	31,8
40	40,8	38,4	39,5	28,0	27,0	28,2	32,4
50	46,8	47,4	49,5	28,0	27,0	30,6	33,6

Можна відмітити, що при введенні 10 мас. % добавок відбувається зниження нормальної густини для цементів з гранульованим доменним шлаком і золою-виношення. В той же час, відмічається підвищення нормальної густини цементного тіста у зразках з добавками опоки, трепелу і, особливо, цеоліту.

Збільшення кількості добавок до 20 мас. % призводить до зростання нормальної густини у цементів з добавками опоки, трепелу і цеоліту. Зниження цього показника відбувається у зразків, що містять базальт, золу-виношення і гранульований доменний шлак.

Введення в цемент 30 мас. % добавок призводить до більш суттєвих змін нормальної густини. Цей показник у матеріалів з добавками опоки, трепелу і цеоліту підвищується на 8,2–8,6 %, а відходів переробки відвальних вуглевидобування на 1,0–2,2. Незначне зниження нормальної густини тіста в порівнянні з вихідним цементом спостерігається тільки у зразків з добавками базальту, золи-виношення і гранульованого доменного шлаку.

Подальше зростання концентрації добавок в цементі до 40 мас. % призводить до ще більших значень нормальної густини цементів. Особливо помітно цей процес відбувається в матеріалах з добавками опоки, трепелу і цеоліту. Приріст нормальної густини в цементах з добавками відходів переробки відбувається дещо повільніше, а для базальту, гранульованого доменного шлаку і золи-виношення залишається на попередньому рівні.

Введення добавок в цемент в кількості до 50 мас. % супроводжується подальшим збільшенням нормальної густини цементного тіста.

Найбільші зростання цього показника в порівнянні з вихідним цементом відмічено у в'язучих з добавками опоки (17,8 %), трепелу (18,4 %) і цеоліту (20,5 %). Дещо менший його приріст у матеріалів з добавками золи-виношення (1,6 %) і відходів переробки (4,6 %).

Нормальна густина на рівні контрольних зразків залишилася тільки в матеріалах з добавками базальту і гранульованого доменного шлаку.

Таким чином, цілий ряд добавок не можуть бути використані в якості кремнеземвміщуючих при виробництві композиційних цементів. При їх введенні до складу останніх відбувається значне збільшення нормальної густини цементного тіста, що безумовно призведе до значного погіршення характеристик міцності цементного каменю. Такий висновок підтверджується результатами випробувань фізико-механічних характеристик цементів з добавками, що досліджувалися.

З цієї точки зору, найбільш перспективним, крім традиційних — гранульованого доменного шлаку і золи-винесення, є використання добавок базальту і відходів вуглезбагачення.

Вивчення впливу вмісту добавок, в досліджуваному діапазоні, на фізико-механічні властивості цементів у віці 1 доби свідчить про наступне (табл. 4).

Таблиця 4

Межа міцності на стиск (МПа) з добавками у віці 1 доба

Вид добавки	Вміст добавки, мас. %				
	10	20	30	40	50
Опока	18,5	13,3	10,7	8,3	7,1
Трепел	21,0	12,8	8,1	6,3	4,4
Базальт	22,8	18,6	14,1	11,4	9,8
Цеоліт	17,5	12,7	9,1	7,2	6,2
Шлак доменний	23,5	21,5	18,2	15,3	12,6
Зола-винесення	21,9	18,7	14,5	10,0	6,4
Відходи переробки	29,1	23,3	18,1	14,3	9,9

Найвищі результати за міцністю мають матеріали з добавками відходів переробки відвалів вуглевидобування та гранульованого доменного шлаку, а найнижчі — трепелу та цеоліту.

Слід зазначити, що міцність матеріалів з добавкою відходу переробки при вмісті до 30 мас. % переважають аналогічні показники цементів з добавкою гранульованого доменного шлаку. Подальше збільшення вмісту добавок супроводжується зміною залежності і більшу міцність мають композиції зразки з добавкою гранульованого доменного шлаку.

Наступне місце по міцності займають цементи, що містять базальт і золу-винесення. Слід зазначити при цьому, що при введенні більше 30 мас. % останньої падіння міцності стає більшим в порівнянні із базальтом.

Після 3 діб тверднення вплив добавок на фізико-механічні характеристики дещо змінюється (табл. 5), але зберігаються основні тенденції, які були визначені при аналізі впливу кремнеземвміщуючих добавок на міцність цементів після 1 доби тверднення.

Слід зазначити, що максимальну міцність мають цементи з добавками, які містять в своєму складі найбільшу кількість активного оксиду алюмінію, а саме відходи переробки, тобто матеріал, який пройшов термічну обробку. Мінімальну міцність мають матеріали з найбільшим вмістом активного кремнезему. Це дозволяє зробити висновки, що в ранні строки тверднення значний вміст аморфного кремнезему призводить до уповільнення набору міцності цементів, а наявність аморфного глинозему пришвидшує цей процес.

Таким чином, найбільшу міцність мають цементи з добавкою відходу переробки. Матеріали з добавкою

базальту при концентраціях до 20 мас. % випереджають в'язучі з добавкою відходів переробки, потім відстають. В цьому діапазоні концентрацій добавок міцність цементів з базальтом випереджає аналогічний показник для систем з гранульованим доменним шлаком, а потім починає монотонно відставати. Межа міцності останнього нижча ніж у всіх розглянутих вище при концентраціях до 40 мас. %, а потім вона випереджає.

Таблиця 5

Межа міцності на стиск (МПа) з добавками у віці 3 доби

Вид добавки	Вміст добавки, мас. %				
	10	20	30	40	50
Опока	26,6	23,6	16,8	13,6	10,4
Трепел	24,4	18,3	14,6	9,1	6,6
Базальт	35,4	33,2	27,7	21,4	15,4
Цеоліт	31,2	24,2	18,4	14,0	9,9
Шлак доменний	30,2	28,8	26,1	23,4	20,9
Зола-винесення	28,8	25,8	22,8	19,8	16,7
Відходи переробки	41,3	35,1	29,1	23,1	18,5

Вплив добавок на міцність цементів дещо змінюється при введенні 40 мас. % добавок. Найбільший її показник мають матеріали з гранульованим доменним шлаком.

Високу міцність цементів з добавкою базальту можна пояснити особливостями мінералогічного складу даного матеріалу. Базальт складається переважно з плагіоклазу, піроксену, олівіну та вулканічного скла. Хімічна активність скла відома, а інші мінерали, хоча вони хімічно інертні, але можуть відігравати роль мікронаповнювачів, тим самим підвищуючи механічну міцність зразків. Такий ефект відмічався і раніше [11].

Міцність цементів з кремнеземвміщуючими добавками після 28 діб тверднення (табл. 6) вже не має таких розбіжностей і абсолютні її значення з різними добавками значно ближчі, ніж після 1 і 3 діб. Однак основні тенденції впливу добавок на міцність цементів зберігаються.

Таблиця 6

Межа міцності на стиск (МПа) з добавками у віці 28 діб

Вид добавки	Вміст добавки, мас. %				
	10	20	30	40	50
Опока	44,6	39,1	32,7	26,7	22,1
Трепел	46,9	37,4	28,9	22,6	16,9
Базальт	62,5	54,3	45,6	39,0	36,5
Цеоліт	56,3	39,0	28,6	19,4	16,8
Шлак доменний	56,7	49,2	44,9	41,3	38,7
Зола-винесення	52,5	45,6	39,9	35,0	31,8
Відходи переробки	54,8	48,6	41,3	37,3	33,4

Так при вмісті 10 мас. % добавок найбільшу міцність мають цементи з базальтом, а на другому місці знаходяться з гранульованим доменним шлаком.

Зі збільшенням вмісту добавок в до 40 мас. % найвищу міцність мають цементи з гранульованим доменним шлаком. Добавки базальту і відходів переробки відвалів впливають приблизно однаково, а зола-винесення дещо менше за раніше наведені. В цілому, після 28-ми діб

тверднення різниця в міцності цементів з різними до-  
бавками не така суттєва, ніж була раніше.

Загалом, треба відзначити позитивний вплив від-  
ходів збагачення відвалів на міцність цементів в усі  
розглянуті строки тверднення, але найбільш ефективно  
це відбувається в його ранні терміни.

В цілому, можна стверджувати, що у віці 28 днів  
цементи з добавками базальту і гранульованого домен-  
ного шлаку знаходяться практично на одному рівні.  
Значне перевищення міцності матеріалів з добавкою  
базальту у порівнянні зі шлаком (вміст до 30 мас. %) може пояснюватися зміцненням цементного каменю за рахунок наявності інертних мінералів в складі першого, які відіграють роль мікронаповнювача в цементі.

Друга група цементів, яка по міцності знаходиться  
близько до попередньої — це матеріали з добавками  
відходів переробки відвалів вуглевидобування і золи-  
винесення. Всі композиційні цементи з іншими добав-  
ками, особливо при вмісті більше 20 мас. % добавок,  
по значенням відстають від вищенаведених.

#### 4. Висновки

На підставі проведених досліджень можна зробити  
наступні висновки:

1. Вплив силікатовміщуючих добавок на міцність  
цементів залежить від мінералогічного складу добавок  
та їх кількості.

2. Наявність аморфного кремнезему або скла в добав-  
ці призводить до поступового набору міцності цементів  
і відбувається дуже повільно в ранні строки тверднення.

3. Введення в цемент термооброблених матеріалів з  
високим вмістом термоактивованих алюмініїв дозволяє  
суттєво пришвидшити набір міцності в ранні терміни  
тверднення.

4. Наявність в матеріалі-добавці незначної кількості  
хімічно інертних твердих мінералів дозволяє підвищити  
міцність цементів в усі вивчені строки тверднення  
в порівнянні із зразками з традиційними активними  
мінеральними добавками.

Таким чином, при виборі складів композиційних це-  
ментів доцільно введення декількох добавок, які б мали  
позитивний вплив на міцність зразків як в ранні строки  
тверднення, так і на марочну міцність цементів.

#### Література

1. Соболев, Х. С. Влияние активных минеральных добавок на свойства композиционных цементов [Текст] / Х. С. Соболев, Т. С. Марків, М. А. Саницький, Г. В. Когуч // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». — Хімія, технологія речовин та їх застосування. — 2003. — № 488. — С. 274–278.
2. Sanytsky, M. Composite cements for energy-saving concrete technologies [Text] / M. Sanytsky, Kh. Sobol, T. Markiv, W. Bialczak // Praca zbiorowa «Budownictwo o zoptymalizowanym potencjale energetycznym». — Czestochowa (Poland), 2004. — P. 373–377.
3. Здоров, А. И. Минеральные добавки и их эффективное использование [Текст] / А. И. Здоров // Цемент. — 1991. — № 1–2. — С. 24–27.
4. El-Hasan, T. Characterization and possible industrial application of Tripoli outcrops at Al-Karak Province [Text] / Tayel El-Hasan, Husam Al-Hamaideh // Jordan Journal of Earth and Environmental Sciences. — Jordan, 2012. — Vol. 4. — P. 63–66. — ISSN 1995-6681.
5. Jana, D. A new look to an old pozzolan: clinoptilolite — a promising pozzolan in concrete [Electronic resource] / Dipayan Jana // Proceedings of the twenty-ninth conference on cement microscopy, Quebec city, PQ, Canada, May 20–24, 2007. —

Available at: \www/URL: [http://www.bearriverzeolite.com/images\\_new/DipayanJana.pdf](http://www.bearriverzeolite.com/images_new/DipayanJana.pdf).

6. Yoleva, A. Influence of the pozzolanic additives trass and zeolite on cement properties [Text] / A. Yoleva, S. Djambazov, G. Chernev // Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy. — Bulgaria, 2011. — Vol. 3(46). — P. 261–266.
7. LaBarca, I. K. Effects of ground granulated blast furnace slag in Portland cement concrete (PCC) — Expanded study. Final report [Electronic resource] / Irene K. LaBarca, Ryan D. Foley, Steven M. Cramer // Wisconsin Highway Research Program № 0092-05-01. — USA, 2007. — Available at: \www/URL: <http://wisdotresearch.wi.gov/wp-content/uploads/05-01slagexpanded-fr1.pdf>.
8. Lewls, D. W. History of slag cements [Electronic resource] / D. W. Lewls // Presented at University of Alabama Slag Cement Seminar, 30 April 1981. — Available at: \www/URL: [http://www.nationalslag.org/sites/nationalslag/files/documents/nsa\\_181-6\\_history\\_of\\_slag\\_cements.pdf](http://www.nationalslag.org/sites/nationalslag/files/documents/nsa_181-6_history_of_slag_cements.pdf).
9. Joshi, R. C. Fly ash in concrete: production, properties and uses [Text] / R. C. Joshi, R. P. Lohita. — USA, 1997. — 128 p.
10. Frias, M. Effect of activated coal mining wastes on the properties of blended cement [Text] / M. Frias, M. I. Sanchez de Rojas, R. Garcia, A. Jan Valdes, C. Medina // Cement and Concrete Composites. — USA, 2012. — Vol. 34, Is. 5. — P. 678–683.
11. Мясникова, Е. А. Использование базальта в качестве добавки при помеле портландцемента [Текст] / Е. А. Мясникова, А. И. Панасенко, В. В. Токарчук, Л. И. Сурнина // ВНИИЭСМ, Экспресс-обзор. — Сер. 1, Вып. 3. — Житомир, 1990. — С. 5–7.

#### ВЛИЯНИЕ СОСТАВА МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТОВ

Изучено влияние силикатосодержащих материалов разного происхождения на свойства цементов. Установлено, что на скорость процессов твердения влияют состояние силикатной и алюминатной составляющей добавки. Наличие аморфного кремнезёма или стекла в добавке приводит к медленному набору прочности цементов в ранние сроки твердения, а введение в цементы термообработанных материалов с высоким содержанием термоактивированных алюминатов позволяет существенно ускорить этот процесс.

**Ключевые слова:** цемент, минеральные добавки, отходы угле-  
добычи, нормальная плотность, гидратация, твердение, свойства.

**Токарчук Володимир Володимирович**, кандидат технічних наук, доцент, кафедра хімічної технології композиційних матеріалів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Україна,  
**e-mail: tokarchuk.volodya@yandex.ua.**

**Соколов Володимир Юрійович**, інженер, кафедра хімічної технології композиційних матеріалів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Україна, **e-mail: xtkm@kpi.ua.**

**Свідерський Валентин Анатолійович**, доктор технічних наук, професор, кафедра хімічної технології композиційних матеріалів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Україна, **e-mail: xtkm@kpi.ua.**

**Токарчук Владимир Владимирович**, кандидат технических наук, доцент, кафедра химической технологии композиционных материалов, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», Украина.

**Соколов Владимир Юрьевич**, инженер, кафедра химической технологии композиционных материалов, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», Украина.

**Свидерский Валентин Анатольевич**, доктор технических наук, профессор, кафедра химической технологии композиционных материалов, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», Украина.

**Tokarchuk Volodymyr**, National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», Ukraine, **e-mail: tokarchuk.volodya@yandex.ua.**

**Sokoltsov Volodymyr**, National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», Ukraine, **e-mail: xtkm@kpi.ua.**

**Sviderskiy Valentin**, National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», Ukraine, **e-mail: xtkm@kpi.ua**