

УДК 666.943

Гуняк О.М., Соболев Х.С., Марків Т.Є.,  
Національний університет «Львівська політехніка»

## ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДІВ СПЕЦІАЛЬНИХ ЦЕОЛІТОВМІСНИХ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТІВ

*Методом математичного планування експерименту визначено оптимальний вміст цеолітового туфу та вапняку в складі спеціального портландцементу та досліджено фазовий склад і мікроструктуру каменю з вмістом активних мінеральних добавок.*

**Ключові слова:** портландцемент, цеоліт, вапняк, пуцоланова реакція

**Постановка проблеми.** Портландцемент є найпоширенішим гідравлічним в'язучим у сучасній будівельній індустрії та одним з найбільш ресурсо- та енергоємних будівельних матеріалів. При виробництві тонни портландцементу витрачається значна кількість природних сировинних матеріалів (вапняк, глина, мергель) та приблизно 4 ГДж енергії, а також викидається в атмосферу близько 1 тонни вуглекислого газу, що зумовлює парниковий ефект та глобальне потепління, яке викликає непередбачувані зміни в довкіллі [1-3]. Тому одним з перших кроків у зменшенні споживання енергетичних, сировинних ресурсів та викидів шкідливих речовин в атмосферу є зниження вмісту клінкерної складової в портландцементі.

Сучасні тенденції еволюційного розвитку цементної промисловості передбачають з цією метою все ширше використання активних мінеральних добавок, що крім зменшення негативного впливу на довкілля забезпечує збільшення об'ємів випуску та асортименту готової продукції цементними заводами. Застосування мінеральних добавок дозволяє спрямовано змінювати та покращувати властивості в'язучого з одержанням навіть спеціальних портландцементів, що розширює область їх застосування [2].

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Одним з найперспективніших матеріалів для часткової заміни портландцементу є цеолітовий туф, який використовується в галузі будівельних матеріалів Німеччини, Словаччини, Польщі, Іспанії та Китаю [3]. Цеоліт відноситься до водних алюмосилікатів кальцію і натрію з яскраво вираженою кристалічною структурою. Незважаючи на це, цеоліти проявляють значну пуцоланічну активність, близьку до мікрокремнезему [1, 2]. Дослідженнями встановлено [4, 5, 7], що використання цеоліту як заміника клінкеру при виготовленні портландцементу не призводить до погіршення його фізико-механічних властивостей. Згідно даних

[2, 6], цеоліт характеризується значною активністю за поглинанням кальцію оксиду. Це забезпечує зростання міцності на більш пізніх термінах тверднення, зниження тепловиділення при гідратації та підвищення корозійної стійкості і довговічності цеолітовмісних цементних композицій.

В роботі [2] показано, що введення вапняку прискорює процеси взаємодії у цеолітовмісних в'язучих системах. Це пов'язано з тим, що в присутності вапняку цеоліт активно поглинає кальцію гідроксид з утворенням гідрокарбоалюмінатів кальцію. Проте комплексному поєднанню цих добавок в складах портландцементів та їх впливу на властивості та структуроутворення в'язучих не приділено достатньо уваги.

**Мета роботи.** Оптимізувати вміст цеоліту та вапняку в складі портландцементу та дослідити його фазовий склад і мікроструктуру.

**Матеріали та методи досліджень.** У дослідженнях використано цеолітовий туф Сокирницького родовища Закарпатської області, який характеризується високим вмістом клиноптилоліту, а також вапняк Миколаївського кар'єру Львівської області та портландцемент ПЦ І-500-Н ПАТ «Івано-Франківськцемент».

Фізико-механічні дослідження цементів виконано згідно EN 196. Фізико-хімічні дослідження проведено з використанням рентгенофазового аналізу та електронної мікроскопії, а оптимізацію складів портландцементів - методом експериментально-статистичного моделювання.

**Результати досліджень.** На першому етапі роботи досліджено вплив цеоліту та вапняку на міцнісні показники портландцементу. Результати досліджень свідчать, що міцність на згин цементно-піщаних розчинів на основі портландцементу з добавкою цеоліту (рис. 1,а) знижується на 20% у ранні терміни тверднення, проте з віком спад міцності поступово зменшується і через 28 діб міцність портландцементу без добавок і з добавкою цеоліту та вапняку суттєво не відрізняються.

Міцність на стиск цементно-піщаних розчинів з вмістом цеоліту через 2, 7 та 28 діб тверднення знижується на 17, 21 та 2% відповідно порівняно з розчином без добавок. В портландцементі з комплексним поєднанням цеоліту і вапняку міцність зразків зменшується на 19 і 15% відповідно через 2 і 7 діб тверднення, проте на 28 добу спостерігається незначний приріст міцності порівняно з цементно-піщаним розчином без активних мінеральних добавок.

Для визначення оптимального вмісту цеоліту ( $x_1$ ) та вапняку ( $x_2$ ) у портландцементі використано метод математичного планування експерименту та проведено дослідження у заданому інтервалі зміни кількісного співвідношення цеоліту (0, 10, 20 мас.%) та вапняку (0, 5, 10 мас.%).

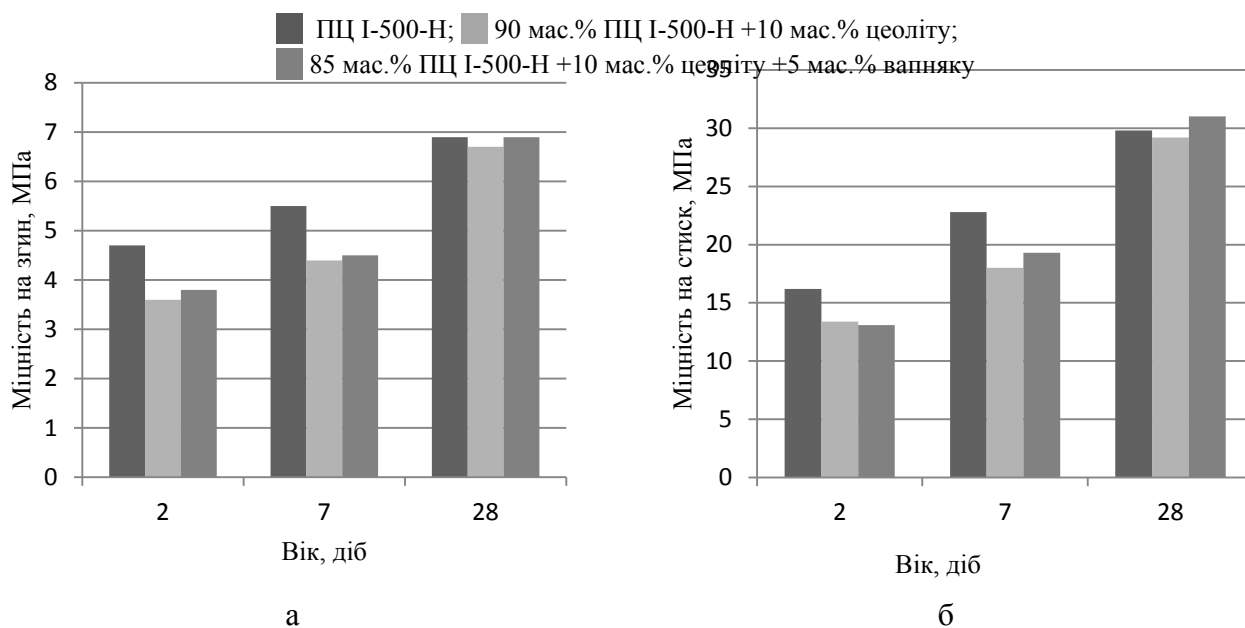


Рис. 1. Міцність цементно-піщаних розчинів на згин(а) та на стиск(б)

Графічна інтерпретація одержаних результатів (рис. 2) дозволяє визначити оптимальний вміст цеоліту та вапняку у складі портландцементу. Встановлено, що саме введення в портландцемент 10 мас.% цеоліту та 5 мас.% вапняку дозволяє одержати через 28 діб тверднення найвищу міцність, яка становить 31,7 МПа та перевищує границю міцності при стиску розчину без добавок на 4 %.

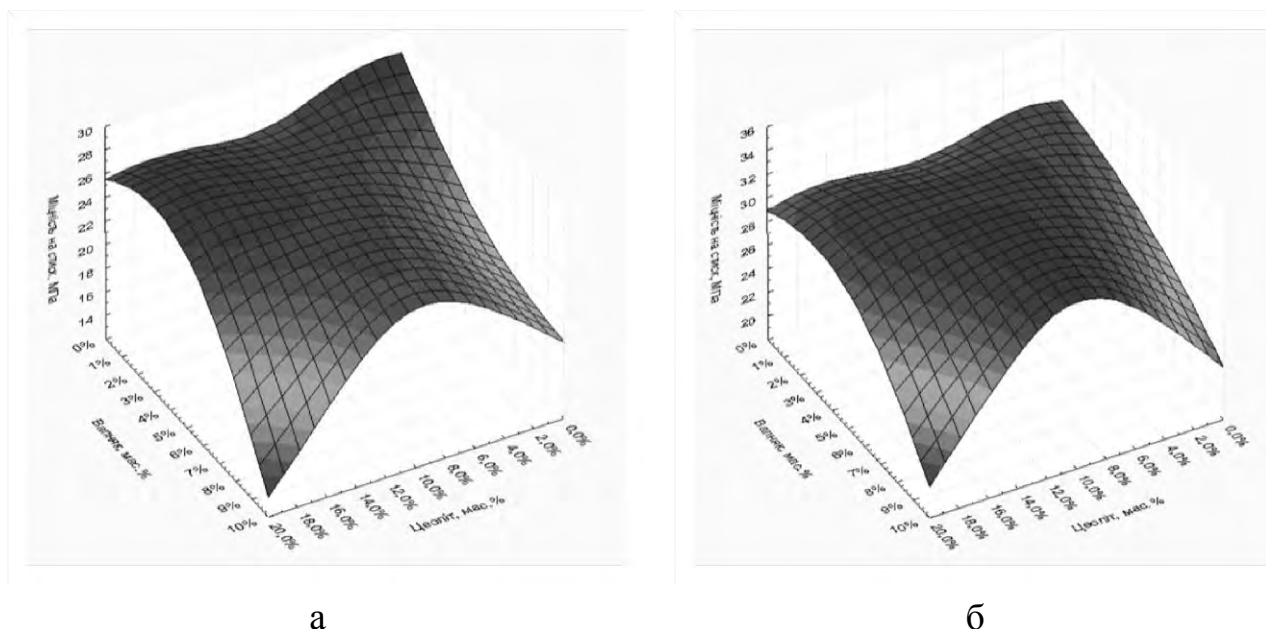


Рис.2. Поверхні відгуку міцності цементно-піщаних розчинів через 7(а) та 28(б) діб тверднення

Розроблені цементи за рахунок введення мінеральних добавок характеризуються пониженою енергоємністю і дають змогу при зменшенні в

складі такого цементу вмісту клінкерних мінералів  $C_3S$  і  $C_3A$  перейти до спеціальних цементів: сульфатостійкого і портландцементу з пониженою екзотермією. Використання методів фізико-хімічного аналізу дозволяє пояснити роль цеоліту та вапняку в процесах структуроутворення одержаних в'язучих речовин. Аналіз дифрактограм цементного каменю свідчить про активний перебіг пуцоланічної реакції вже через 7 діб тверднення (рис. 3,а). Фазовий склад продуктів гідратації цеолітовмісних портландцементів характеризується наявністю основних гідратних фаз: портландиту, гідросульфоалюмінату кальцію, а також додаткової кількості низькоосновних гідросилікатів кальцію типу C-S-H, що утворюються за рахунок пуцоланічної реакції між  $Ca(OH)_2$  і активними  $SiO_2$  та  $Al_2O_3$  клиноптилоліту.

Слід відзначити, що додаткове введення в досліджувані цементі тонкомеленого вапняку призводить до зміни фазового складу продуктів гідратації.

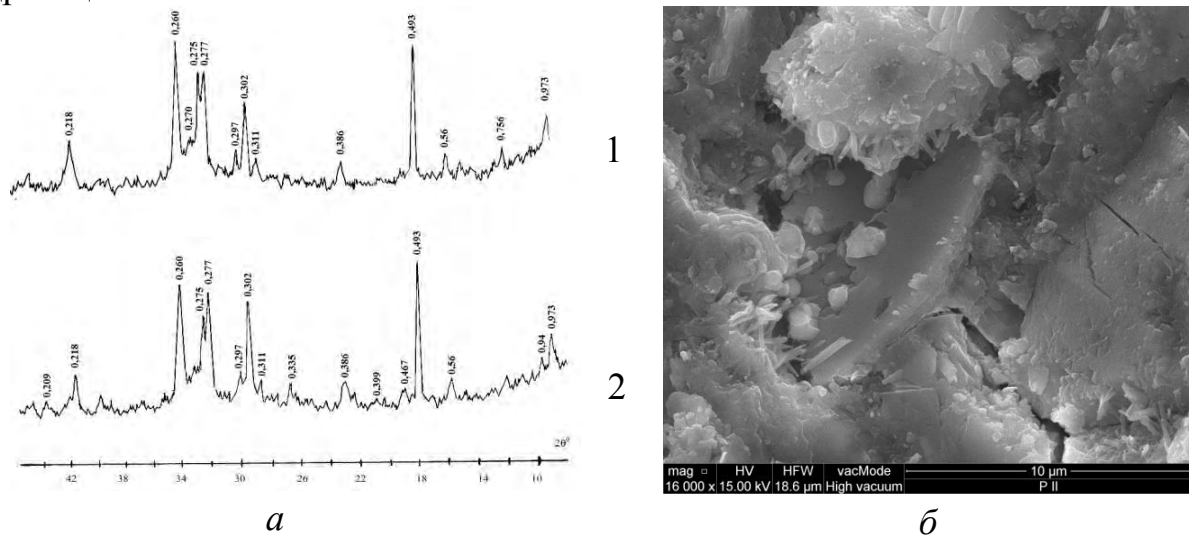


Рис. 3. Дифрактограми (а) каменю без добавок (1) та з вмістом 10 мас.% цеоліту і 5 мас.% вапняку (2) і мікрофотографія (б) цементного каменю з мінеральними добавками через 7 діб тверднення

В початковий період на дифрактограмах разом з лініями  $Ca(OH)_2$  та гідросульфоалюмінату кальцію спостерігаються лінії карбонатного еtringіту  $C_3A \cdot 3CaCO_3 \cdot 32H_2O$ . Крім цього, частинки вапняку є центром кристалізації гідратних утворень, які прискорюючи гідратацію і забезпечуючи добре зчеплення між складовими цементу в кінцевому рахунку призводять до зростання міцності. Для мікроструктури каменю (рис. 3,б) такого цементу характерна широка різноманітність кристалічних форм: слабокристалічних, дрібнокристалічних, добре закристалізованих частинок різних розмірів. Мікроструктура каменю є однорідною з утворенням щільних субмікроструктурних скупчень портландиту, гідросилікатів, гідросульфоалюмінатів і гідрокарбоалюмінатів кальцію.

**Висновки.** Показано ефективність введення до складу портландцементу мінеральних добавок цеоліту та вапняку. Встановлено, що оптимальний вміст цеоліту та вапняку у розроблених цементах становить відповідно 10 і 5 мас.%, при цьому не спостерігається погіршення фізико-механічних властивостей в'язучих. Встановлено, що цеоліт і вапняк відіграють важливу структуроутворюючу роль, стабілізуючи AFt і AFm фази тверднучого портландцементу.

### Список використаних джерел

1. Uzal B, Turanlı L. Blended cements containing high volume of natural zeolites: properties, hydration and paste microstructure. *Cem Concr Compos* 2012;34:101–9.
2. Саницький М.А., Соболев Х.С., Марків Т.Є. Модифіковані композиційні цемента: навч. посібник. – Львів: Вид. Львівської політехніки, 2010. – 132 с.
3. Najimi M, Sobhani J, Ahmadi B, Shekarchi M. An experimental study on durability properties of concrete containing zeolite as a highly reactive natural pozzolan. *Constr Build Mater* 2012;35:1023–33.
4. Ahmadi B., Shekarchi M. Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material. *Cem Concr Compos* 2010; 32:134–141.
5. Markiv T., Huniak O., Sobol Kh. Optimization of concrete composition with addition of zeolitic tuff // *Journal of Lviv Polytechnic National University. "Theory and practice of building"*. 2014; 781: 116-21.
6. Uzal B, Turani L, Yücel H, Göncüoğlu MC, Çulfaz A. Pozzolanic activity of clinoptilolite: a comparative study with silica fume, fly ash and a non-zeolitic natural pozzolan. *Cem Concr Res* 2010;40:398–404.
7. Jana D. A new look to an old pozzolan, clinoptilolite – a promising pozzolan in concrete. In: *Proceedings of the 29th ICMA conference on cement microscopy*. QuebecCity: CurranAssociatesInc.; 2007. p. 168–206.

### АННОТАЦИЯ

Методом математического планирования эксперимента определено оптимальное содержание цеолитового туфа и известняка в составе специального портландцемента и исследованы фазовый состав и микроструктура камня с содержанием активных минеральных добавок.

Ключевые слова: портландцемент, цеолит, известняк, пуцолановая реакция.

### ANNOTATION

Using the method of mathematical planning of the experiment the optimal amount of zeolitic tuff and limestone in special cement composition was determined and the phase composition and microstructure of paste containing active mineral additives was investigated.

Keywords: portland, zeolite, limestone, pozzolanic reaction

*Робота виконана в рамках проекту № IPBU.01.01.00-06-570/11-00.*