

**ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ  
ШЛАКОЛУЖНОГО ЦЕМЕНТУ З ВИКОРИСТАННЯМ  
СЛЮДОВМІСНИХ ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ  
ГІРНИЧО-ДОБУВНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ**

**Гоц В.І.**, д.т.н. професор,  
**Ластівка О.В.**, к.т.н. доцент,  
**Волинська Є.В.**,  
**Шимко О.В.**

*Київський національний університету будівництва і архітектури*

**Abstract.** The main conclusion which can be drawn from article is influence of waste products with mica to structure process of slag-alkaline-cement. The using slag-alkali cement with waste product like mica shown high properties of explotation and deformation, by synthesis of alumina silicate composition in.

**Вступ.** Значна ресурс- 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. Головними напрямками у виробництві та застосуванні цементів залишаються освоєння енергоекономічних способів виробництва нових малоенергоємних в'язучих [1, 2]. В цьому плані особливий практичний інтерес викликають лужні цементы, що розробляються в Науково-дослідному інституті в'язучих речовин і матеріалів ім. В.Д. Глуховського [3]. Використання лужних цементів у складі будівельних матеріалів дає можливість поєднувати високі міцнісні та спеціальні властивості з низькою собівартістю за рахунок значного вмісту промислових відходів [4].

Відповідно до вимог ДСТУ Б В.2.7-181:2009 [5] при виробництві лужних цементів використовується значна кількість різних алюмосилікатних компонентів, таких як гранульований шлак, портландцементний клінкер, зола-винесення, базальт та сполуки лужних металів – натрію чи калію, що дають у водних розчинах лужну реакцію. При цьому залишається відкритим питання щодо отримання лужних цементів з високими експлуатаційними властивостями при використанні інших груп алюмосилікатних компонентів.

Особливий інтерес викликає слюдовмісний побічний продукт (СПП) відвальних хвостів флотаційного збагачення золотовмісної руди, в хімічному складі якого переважають в основному алюмосилікатні компоненти. Мінеральний склад СПП представлений слюдовмісними утвореннями, кварцом та карбонатами.

Слід також зазначити, що СПП є екологічно небезпечним джерелом забруднення важкими металами ґрунтових і поверхневих вод та займає значні площі, які не можуть бути використані для сільсько-господарських або для інших цілей народного господарства [6].

Тому постало питання в можливості використання СПП флотаційного збагачення золотовмісних руд в якості мінеральної добавки при виготовленні лужного цементу.

**Метою роботи** є дослідження особливостей структуроутворення шлаколужного цементу з добавкою слюдовмісного відходу.

**Сировинні матеріали і методи досліджень.** При проведенні досліджень в якості складових шлаколужного цементу були використані: доменний гранульований шлак ВАТ «ММК ім. Ілліча» з  $M_0=1,1$ , СПП флотаційного збагачення золотовмісних руд родовища «Сауляк». Враховуючи те, що мінеральний склад СПП представлений в основному слюдовмісними утвореннями, в якості порівняння використано слюдовмісний продукт у вигляді мусковіту, для визначення структуроутворюючої ролі вказаних добавок в шлаколужному

цементі.

Хімічний склад сировинних матеріалів наведено в таблиці 1.

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	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
Шлак	39,0	5,9	0,3	0,5	5,82	47,3	-	-
Мусковіт	45,5	30,9	4,2	2,1	0,9	3,4	10,1	2,9
СПП	59,0	17,0	7,44	-	4,27	7,47	3,72	1,1

Як лужний компонент застосовували п'ятиводний метасиликат натрію (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>\*5H<sub>2</sub>O), який вводили до складу цементу в дисперсному стані.

Для покращення технологічних характеристик шлаколужного цементу використовували добавки лігносульфонату натрію (ЛСТ) в сухому стані з показником рН = 8,25 згідно з [5] виробництва фірми «Vogrespers» (Норвегія) та гідрофобізатор «136-41» (ГКЖ-94) у вигляді рідини виробництва фірми «Siloxane» (Україна).

Вивчення фазового складу продуктів гідратації шлаколужного цементу виконано за допомогою комплексу фізико-хімічних методів аналізу: рентгенофазового (РФА) на дифрактометрі ДРОН-3М та диференційно-термічного (ДТА) на дериватографі системи Р. Паулік, І. Паулік, Л. Ердей фірми МОМ (Будапешт).

Кінетику набору міцності цементів досліджено на зразках-балочках цементно-піщаного розчину 1:3 розміром 4x4x16 см. Умови тверднення зразків нормальні: температура t=20±2 °С, вологість W=95±5%.

**Результати досліджень.** В загальному випадку проведені дослідження показали, що модифікація шлаколужного цементу слюдовмісними продуктами дозволяє подовжити початок тужавлення. Навіть при мінімальному вмісті добавки мусковіту у кількості 10 % початок тужавлення подовжується до 60 хв (рис. 1, а). Із підвищенням вмісту добавки строки тужавлення цементу суттєво розширюються. Найбільший ефект спостерігається при вмісті 30 % мусковіту - початок тужавлення цементу становить 115 хв.

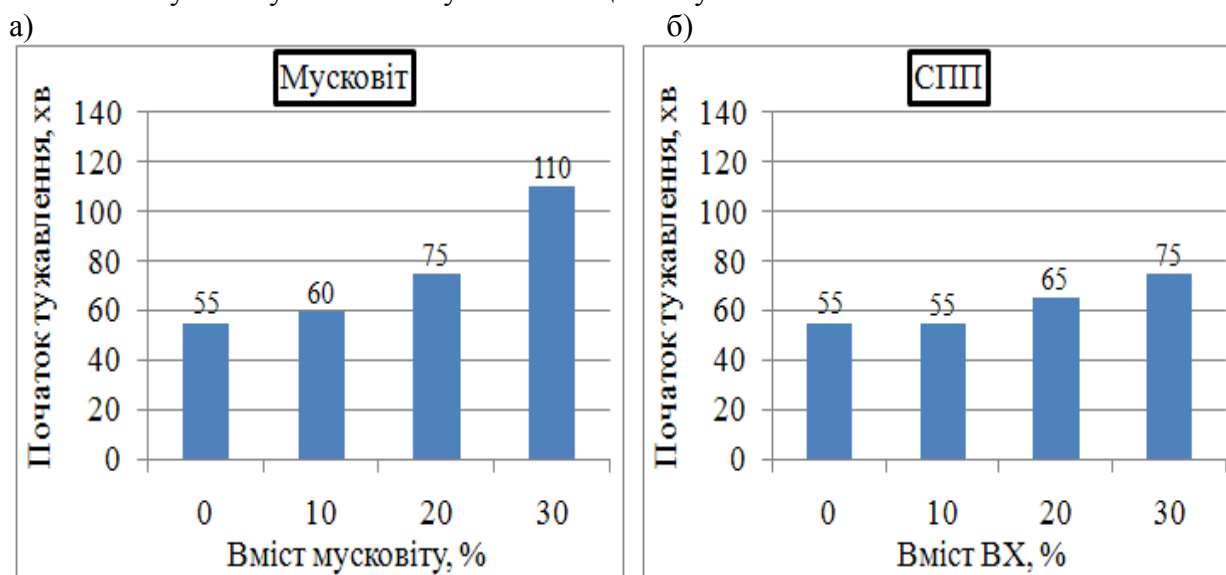


Рис. 1. Зміна початку тужавлення шлаколужного цементу, що вміщує добавку у вигляді: а) мусковіта, б) СПП

Використання добавки у вигляді СПП також сприяє подовженню початку тужавлення цементних систем (рис. 1, б). Так, введення добавки у кількості 20 % визначає подовження

початку тужавлення цементу від 55 до 65 хв. Із підвищенням вмісту добавки до 3 0% початок тужавлення розширюється до 75 хв.

Результати досліджень кінетики набору міцності свідчать про те, що введення слюдовмісних продуктів по різному впливають на активність шлаколужного цементу. Так, при введенні мусковіту в діапазоні вмісту 10-30 % міцність цементу через 28 діб знижується з 41,2 до 36,1 МПа. Це пов'язано із підвищенням В/Ц з 0,31 до 0,34 в цементних систем модифікованих добавкою у вигляді мусковіту.

Проте, введення добавки у вигляді ВХ в діапазоні вмісту 10-30 % забезпечує отримання міцності цементу на рівні контрольного складу (рис.2, б): після 7 діб тверднення міцність на стиск цементу з добавкою ВХ становить 27,3...30,1 МПа, після 28 діб – 40,4...42,5 МПа. Для порівняння міцність на стиск контрольного складу: після 7 діб тверднення – 29,5 МПа, після 28 діб – 41,2 МПа.

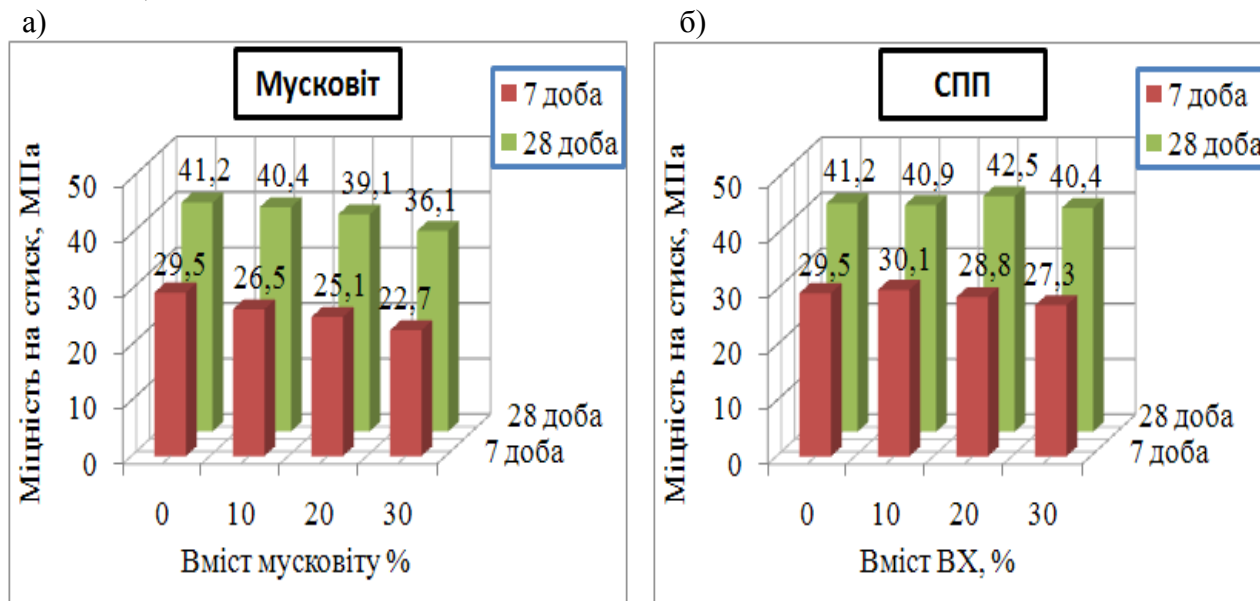


Рис. 2. Зміна кінетики набору міцності шлаколужного цементу, що вміщує добавку у вигляді: а) мусковіту, б) СПП

За даними фізико-хімічних методів досліджень (рис.3) фазовий склад продуктів гідратації ЛЦЕМ представлений в основному низькоосновними гідросилікатами типу CSH (В) ( $d = 0,289; 0,210; 0,183$  нм), гідроніфеліном ( $d = 0,368; 0,279; 0,213$  нм) та включеннями кварцу ( $d = 0,429; 0,334; 0,228$  нм).

При введенні слюдовмісних продуктів до складу шлаколужного цементу фазовий склад новоутворень характеризується додатково наявністю рефлексу жисмондіну ( $d = 0,188; 0,191; 0,319$  нм), що підтверджує здатність вказаних добавок приймати участь в процесі структуроутворення лужних в'язучих композицій.

Наявність вищевказаних новоутворень підтверджується даними ДТА за показниками ендоефектів в області температур 130...145 °С та екзоефектів 835...840 °С, характерних для низькоосновних гідросилікатів кальцію.

Синтез гідроніфеліну підтверджується наявністю ендоефекту при температурі 570...575 °С. Для жисмондіну відмічено ендоефект при  $t = 880$  °С. Наявність невеликої кількості комплексів лігносульфонату з  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  підтверджено наявністю екзоефекту при  $t = 335...355$  °С та ендоефектом при  $t = 750...765$  °С, що підтверджується відсутністю на кривих РФА та ДТА ефектів, характерних для утворення  $\text{CaCO}_3$ .

Такий розвиток структуроутворення шлаколужного цементу з слюдовмісними продуктами дозволяє отримати більш щільну упаковку структурних елементів штучного каменя у порівнянні з композицією без добавок, що підтверджується підвищенням міцності (рис.2), а також зниженням усадочних деформації цементних систем (рис. 4).

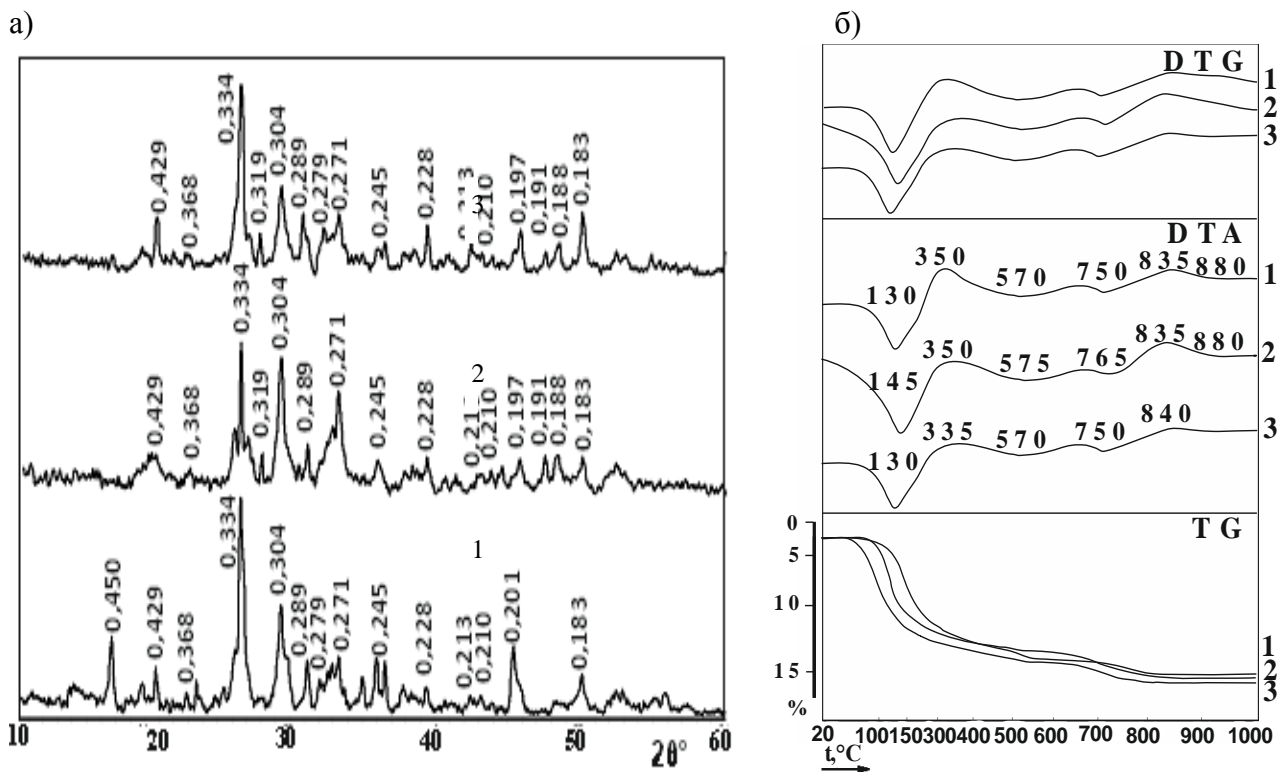


Рис. 3. Результати РФА (а) та ДТА (б) через 28 діб тверднення шлако-лужного цементу:  
 1 – ЛЦЕМ, 2 – ЛЦЕМ + мусковіт 20 %, 3 – ЛЦЕМ + СПП 20 %

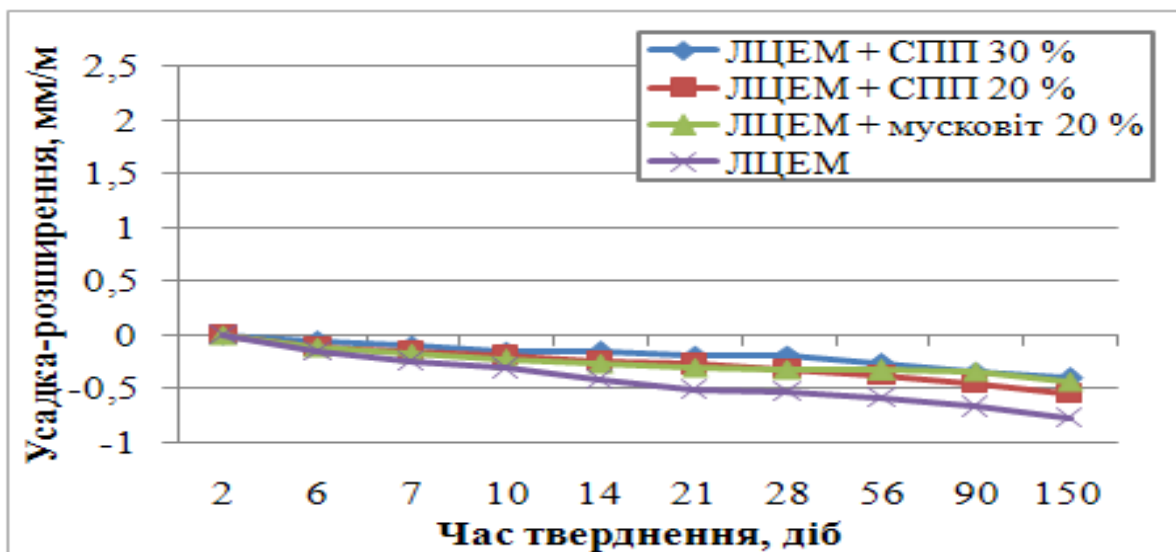


Рис. 4. Залежність деформацій усадки штучного каменю ЛЦЕМ від наявності в складі мусковіту та СПП

Результати досліджень деформацій усадки, свідчать про те, що введення добавки у вигляді ВХ сприяє зниженню деформацій усадки цементного каменю за рахунок зміни співвідношення між кристалічними та гелевидними фазами у продуктах тверднення цементного каменю. Показано, що усадочні деформації зразків у віці 150 діб становлять 0,545 мм/м, тоді як бездобавочний шлаколужний цемент характеризується показником власних деформацій 0,734 мм/м.

**Висновки.** Отримані результати досліджень дають змогу зробити висновок про те, що добавки у вигляді слюдовмісних продуктів виконують структуроутворюючу роль в процесі тверднення шлаколужного цементу, які сприяють отриманню високих експлуатаційних та

деформативних властивостей шлаколужного цементу, за рахунок синтезу в його складі гідратних алюмосилікатних з'єднань. Розроблено та оптимізовано склади шлаколужного цементу з вмістом слюдовмісного побічного продукту флотаційного збагачення золотовмісних руд в діапазоні 10... 30 %, які за дослідженими властивостями відповідають вимогам ДСТУ Б.В.2.7-181:2009 і відносяться до лужних цементів марок М400, та можуть бути рекомендовані для отримання бетонів на їх основі.

### Література

1. Cement: a question of responsible use: Proceeding of the Intern. Confer. Held at the University of Dundee "Cement combination for durable concrete", (Scotland, 7.07.2005) / R.K. Dhir. - Scotland, Thomas Telford, UK.– P. 1-12.
2. Рунова Р.Ф. Конструкційні матеріали нового покоління та технології їх впровадження у будівництво / Р.Ф. Рунова, В.И. Гоц, І.І. Назаренко та ін.. – К.: УВПК «ЕксОб», 2008. – 360 с.
3. Krivenko P. Alkaline cements, concretes and structures: 50 years of theory and practice / P. Krivenko // Proc. of Materials-Research, Production and Utilization, Česká rozvojová agentura, o.p.s. – Praha: Agentura Action M, 2007. – Praha: Agentura Action M, 2007. – P. 313-331.
4. Krivenko P. Features of Alkali-Activated Slag Portland Cement / P. Krivenko, V. Gots, R. Runova, I. Rudenko, O. Lastivka // Proceed. 1-st Intern. Conf. On the Chemistry of Construction Materials – Berlin, October 7-9, 2013. – P. 453-456.
5. ДСТУ Б В.2.7-181:2009. Будівельні матеріали. Цементи лужні. Технічні умови.
6. Волков К. И. Технология слюды / К. И. Волков П. Н. Загибалов. – М., 1958. – 212 с.