УДК 666.945

Г. С. Іващишин
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра будівельного виробництва

ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НИЗЬКОЕМІСІЙНИХ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ЦЕМЕНТІВ

© *Іващишин Г. С., 2018*

Виробництво композиційних цементів відповідно до ДСТУ Б EN 197-1:2015 надає можливості скорочення вмісту портландцементного клінкеру до 20–64 %, що відповідає концепції сталого розвитку. Використання цементозаміщувальних матеріалів у виробництві цементу та бетону створює широкі можливості розроблення ефективних низькоемісійних багатокомпонентних цементів з пониженим “клінкер-фактором”. Досліджено фізико-механічні властивості низькоемісійних багатокомпонентних цементів CEM V/A із вмістом доменного гранульованого шлаку як складника гідравлічної дії, цеоліту як добавки пуцоланової дії і вапняку – мікронаповнювача. Показано, що завдяки синергетичному поєднанню цих складників досягається клас міцності композиційних цементів CEM V/A 32,5 із зменшенням вмісту клінкерної складової до 50 %.

Ключові слова: низькоемісійний багатокомпонентний цемент, цементозаміщувальні матеріали, емісія CO_2, клінкер-фактор, міцність при стиску.

H. Ivashchyshyn
Lviv Polytechnic National University,
Department of Building Production

MECHANICAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF LOW-ENERGY MULTICOMPONENT CEMENTS

© *Ivashchyshyn H., 2018*

One of the main tasks of building industry is to reduce carbon dioxide emissions, which are generated during the cement production, without losing the properties and quality of the binding agent. Production of composite cements according to DSTU B EN 197-1: 2015, which describes the principles of classification and requirements for common cements of general construction purposes, creates prospects for improving the efficiency of cement production due to the possibility of reducing the content of Portlandcement clinker and increasing the amount of supplementary cementitious materials (SCMs), which corresponds to Concepts of Sustainable Development. The use of supplementary cementitious materials in the cement production creates wide opportunities for the development of efficient low-energy blended cements with a reduced “clinker factor”. Physical and mechanical properties of low-emission quarterly composite cements CEM V/A with the content of blast furnace granulated slag as a component of hydraulic action, zeolite as supplements of pozzolan and limestone as a microfiller are investigated in this article. It is shown that Strength class Compressive strength is obtained for composite cements CEM V/A – 32.5 with the decrease clinker-faktor up to 50 % due to the synergistic combination of SCMs. Composite cement CEM V / A 32.5 R with supplementary cementitious materials content 50 % by weight is characterized by a 1.75 times higher specific surface than CEM I 42.5 R. while the value of standard consistency of cements paste is close to CEM I 42.5 R. For CEM V/A 32.5 R the initial setting time is 180 min and final – 282 min.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Key words: low-energy multicomponent cements, supplementary cementitious materials, CO_2 emissions, clinker-faktor, Strength class Compressive strength.

Вступ. Виробництво композиційних цементів відповідно до ДСТУ Б EN 197-1:2015, в якому визначено вимоги до складу і критерії відповідності для звичайних цементів загальнобудівельного призначення, створює перспективи вдосконалення ефективності виробництва цементу завдяки можливості скорочення вмісту портландцементного клінкеру і збільшення кількості цементозаміщувальних матеріалів (ЦЗМ), що відповідає концепції сталого розвитку. Потрібно підкреслити, що збільшення частки мінеральних додатків у цементі призводить до значного зменшення емісії CO_2 під час його виробництва. Цей фактор особливо важливий для української цементної промисловості у зв'язку із гармонізацією державних стандартів України з європейськими нормативними документами, які стосуються квот на викиди CO_2 та їх продаж [1]. Виробництво композиційних цементів економічно й екологічно вигідне. Синергетичний ефект дії ЦЗМ різної природи активності позитивно впливає на властивості багатокомпонентних цементів порівняно з цементами, які містять лише один тип цементозаміщувальних матеріалів. Незначне збільшення виробництва багатокомпонентних в'яжучих пов'язане із недостатнім практичним досвідом застосування цих цементів у технології бетону. Особливо це стосується довговічності: стійкості до хімічної корозії і впливу речовин, що направлені на розморожування бетону, і чутливості до карбонізації [2].

Огляд наукових джерел і публікацій (аналіз останніх досліджень). Економічний розвиток країни супроводжується урбанізацією, що призводить до збільшення попиту на будівельні матеріали – особливо на цемент як основний компонент бетону. Виробництво 1 т цементу CEM I 42,5 із вмістом портландцементного клінкеру 95–100 мас.% супроводжується викидами CO_2 у кількості 865 кг, тому 5–8 % від світових антропогенних викидів припадають на цементну промисловість. З метою зниження рівня емісії вуглекислого газу запропоновано дорожню карту низькоемісійної економіки в цементній галузі, яка передбачає п'ять паралельних напрямів скорочення CO_2: ефективне використання сировинної бази, оптимальне використання електроенергії, вловлювання і складування CO_2, підвищення ефективності використання бетону, розроблення нових і вдосконалення існуючих похідних продуктів (розумні будинки, декарбонізація бетону) [3]. Розширення бази цементозаміщувальних матеріалів є найдешевшим методом зменшення викидів оксиду вуглецю у цементній галузі відповідно до розрахунку максимального потенціалу для усіх п'яти паралельних напрямів дорожньої карти вартістю менше 60 євро/т CO_2-екв без прогнозу, яка технологія матиме найбільший вплив у цьому процесі [4].

За останні 10 років перехід від мокрого способу виробництва цементу до сухого, розвиток альтернативних видів палива і виробництво цементів із вмістом цементозаміщувальних матеріалів суттєво скоротили викиди CO_2, але для максимального результату потрібно знизити коефіцієнт клінкер-фактор [5]. Відповідно до ДСТУ Б EN 197-1:2015 в цементах II типу вміст ЦЗМ становить 6–35 мас. %. Заміна портландцементного клінкеру добавками гідравлічної і пуцоланічної дії у кількості 36–80 мас.% відповідає композиційному цементу CEM V. Цей тип цементу має вирішити проблеми шлакопортландцементів (низька розмелювальна здатність, сповільнені терміни тужавіння, повільна кінетика наростання міцності в ранні терміни тверднення в нормальних умовах, низька морозостійкість бетонів і розчинів на його основі) і пуцоланових цементів (підвищена водопотреба, низька морозостійкість). Необхідною умовою для низькоклінкерних цементів є збільшення питомої поверхні до рівня портландцементів CEM I 52,5 R, тобто 4500 $см^2/г$ і більше [6]. Введенням силікатовміщуючих добавок до складу композиційних цементів можна регулювати їх властивості, але більша кількість гелеподібної фази порівняно з чистоклінкерним цементом призводить до зниження ранньої міцності. Вапняк може входити до складу CEM II/B-M, а максимальна його кількість допускається 35 % під час виробництва CEM II/B-L. Автори [7] пропонують впровадити новий тип трикомпонентного композиційного портландцементу CEM II/C із вмістом вапняку 6–20 %, а ГДШ, натуральної пуцолани і золи виносу 16–59 %. Показано також ефективність розроблення нових композиційних цементів CEM VI із вмістом ГДШ 31–59 % і золи

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

виносу або вапняку 6–20 % як ЦЗМ. Цеолітвмісні композиційні цементи розглянуті частково з розширеним вивченням стійкості до впливу сульфатної корозії [8]. Тому актуально дослідження низькоемісійних багатокомпонентних композиційних цементів в системі гранульований доменний шлак (18–49 мас.%), цеоліт (18–49 мас.%) і як додатковий складник вапняк (до 5 мас.%).

Постановка мети і задач досліджень: дослідження фізико-механічних властивостей низькоемісійного багатокомпонентного цементу CEM V/A.

Матеріали. Під час досліджень використано портландцемент загальнобудівельного призначення CEM I 42,5 R, $S_{пит}$= 3400 см^2/г, (ПЦ І-500 Р-Н, ПрАТ "Івано-Франківськцемент"), що відповідає ДСТУ Б EN 197-1:2015, на основі портландцементного клінкеру нормованого мінералогічного складу, гранульований доменний шлак Криворізького металургійного комбінату ($S_{пит}$= 3680 см^2/г), цеоліт Сокирницького родовища ($S_{пит}$= 9940 см^2/г) і як мікронаповнювач застосовано вапняк Дубівецького родовища ($S_{пит}$= 10500 см^2/г), хімічний склад якого подано на рис. 1.

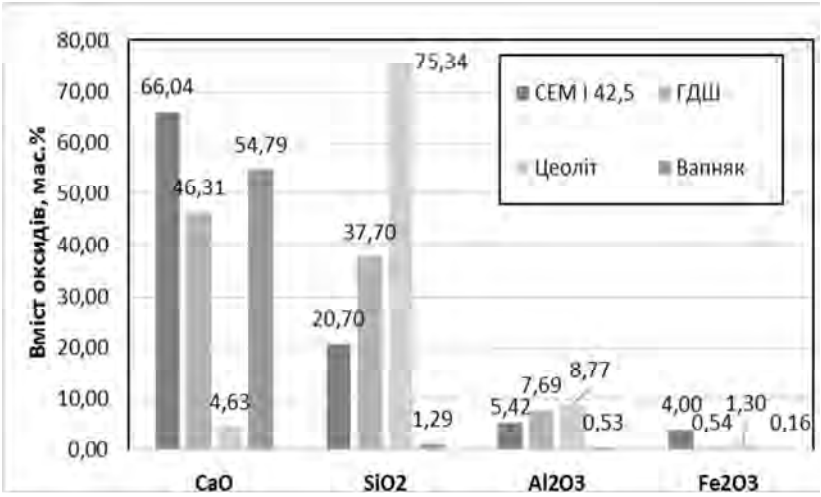


Рис. 1. Хімічний склад основних складників композиційного цементу

Методика досліджень. Фізико-механічні властивості низькоемісійних багатокомпонентних композиційних цементів визначали згідно з чинними стандартами та загальноприйнятими методиками. Дослідження хімічного складу цементів і цементозаміщуючих матеріалів проводили з використанням рентгеноспектрометра ARL (OPTIM'X) 9800. Цементи отримано сумісним перемішуванням у лабораторному кульовому млині. Питому поверхню компонентів в'яжучого, а також отриманих складів визначали на поверхнемірі Блейна. Цементний розчин готували на основі досліджуваного в'яжучого і стандартного піску CEN за співвідношення Ц: П=1:3 і В/Ц=0,5. Оцінювали консистенцію методом визначення розпливу розчину на струшувальному столику – за розпливом стандартного конуса. Для визначення класу міцності цементу згідно з ДСТУ EN 196-1:2007 готували зразки розміром 40х40х160 мм з вищевказаного цементного розчину, а для визначення марки цементу згідно з ДСТУ Б В 2. 7 – 187: 2009 готували цементний розчин на основі монофракційного стандартного піску при Ц: П=1:3 і В/Ц=0,39. Зразки у формах витримували протягом 24 год із забезпеченням температури (20±2) °С та відносної вологості повітря не менше ніж 90 %. Після розформовування і маркування їх було вміщено у воду ($t_{води}$=(20,0 ±1,0) °С) для зберігання до випробовування через 2, 7 і 28 діб. Міцність при стиску визначено на половинках призм, отриманих від визначення міцності на згин.

Результати досліджень. З метою визначення впливу складників гідравлічної та пуцоланової дії, а також мікронаповнювача в складі композиційного цементу, приготовано двокомпонентні цементи – з вмістом 50 мас. % одного типу ЦЗМ при В/Ц = 0,5 (табл. 1). Базовий склад CEM I 42,5R характеризується питомою поверхнею 3400 см^2/г і розпливом конуса 165 мм. При заміщенні 50 мас. % портландцементу ГДШ питома поверхня і рухливість зростають – на 9,7 % і 6 %

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

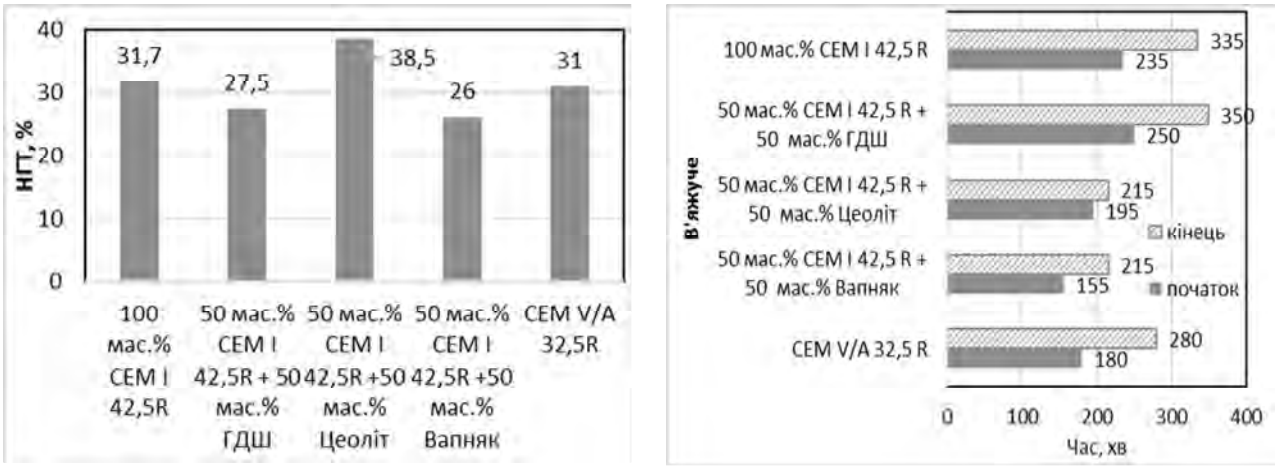
відповідно. Введення цеоліту і вапняку, які характеризуються високою питомою поверхнею – 9940 і 10500 см^2/г відповідно, призводить до підвищення дисперсності цементу, але відзначається різний вплив на його фізико-механічні властивості. 50 мас.% цеоліту збільшує питому поверхню у 1,87 разу, а розплив конуса зменшується на 29 %, тоді як така сама кількість вапняку дає змогу підвищити дисперсність у 2,35 разу із зменшення рухливості суміші на 3 %. При поєднанні досліджених цементозаміщуючих матеріалів у відповідній кількості отримано багатокомпонентний композиційний цемент CEM V/A, питома поверхня якого становить 6000 см^2/г, а консистенція за розпливом конуса при В/Ц=0,5 дорівнює 155 мм.

Таблиця 1

Вплив ЦЗМ на фізичні властивості цементів (Ц: П=1:3, В/Ц=0,5)

№ складу	Основні складники, мас. %				Питома поверхня, см^2/г	Розплив конуса, мм
	CEM I 42,5 R	ГДШ	Цеоліт	Вапняк		
1	100	-	-	-	3400	165
2	50	50	-	-	3730	175
3	50	-	50	-	6370	117
4	50	-	-	50	7990	160
5	50	25	20	5	6000	155

Вплив компонентного складу на властивості цементного тіста показано на рис. 2. Базовий склад CEM I 42,5 R характеризується водопотребою для досягнення нормальної густоти цементного тіста 31,7 % і початком та кінцем тужавіння 235 та 340 хв відповідно. Цемент із вмістом 50 мас.% ГДШ, що належить до типу CEM III/A, характеризується нижчою водопотребою для забезпечення нормальної густоти цементного тіста порівняно з базовим складом – 27,5 %, а терміни тужавіння відтягуються на 15 хв. Цеоліт підвищує НГТ до 38,5 % із зменшенням початку і кінця тужавіння на 40 і 120 хв відповідно. 50 мас. % вапняку дає змогу знизити водопотребу цементного тіста на 18 %, а початок і кінець тужавіння на 80 хв і 120 хв. Композиційний цемент CEM V/A із вмістом цементозаміщуючих матеріалів 50 мас.% досягає нормальної густоти цементного тіста із додаванням 31 % води. Завдяки синергетичному поєднанню ЦЗМ різної водопотреби цементного тіста, НГТ композиційного цементу менший за базовий склад на 0,7 за вищої питомої поверхні на 76 %.



а *б*

Рис. 2. Нормальна густота цементного тіста (а) та терміни тужавіння (б)

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Цементозаміщувальні матеріали мають вагомий вплив на процес тверднення і кінетику набору міцності, особливо це стосується ЦЗМ пуцоланової і гідравлічної природи активності. Через 2 і 7 діб тверднення міцність при стиску базового складу становить відповідно 21,5 і 30,1 МПа, що перевищує міцність композиційних і двокомпонентних цементів у тому самому віці (табл. 2). Через 28 діб тверднення міцність багатокомпонентного композиційного цементу відповідає класу 32,5 R. Синергетичний ефект поєднання ЦЗМ добре помітний через 90 діб – міцність при стиску досліджувального композиційного цементу більша порівняно з базовим складом і двокомпонентними цементами із вмістом 50 мас.% одного типу ЦЗМ. Міцність при стиску цементів відносно CEM I 42,5 R через 90 діб тверднення менша на 10,3 і 44,9 % для складів із вмістом 50 мас.% цеоліту і вапняку відповідно. Вміст 50 мас. % ГДШ через 90 діб тверднення дає змогу отримати міцність, наближену до CEM I 42,5 R із вмістом портландцементного клінкеру 95–100 мас.%. Композиційний цемент CEM V/A 32,5 R через 90 діб досягає більшої міцності на 4,7 % порівняно з базовим складом.

Таблиця 2

Міцність при стиску цементів відповідно до ДСТУ Б EN 196-1:2007 (Ц: П=1:3, В/Ц=0,5)

№ складу	Основні складники, мас. %				Міцність при стиску, у віці, діб				Відносна міцність цементу, через 90 діб, %
	CEM I 42,5 R	ГДШ	Цеоліт	Вапняк	2	7	28	90	
1	100	–	–	–	21,5	30,1	43,5	44,5	100,00
2	50	50	–	–	5,7	17	37,3	44,6	100,1
3	50	–	50	–	3,8	16	28,6	39,9	89,70
4	50	–	–	50	5,2	11	17,7	24,5	55,10
5	50	25	20	5	10,7	19,7	38,0	46,6	104,70

Згідно із ДСТУ Б В 2.7-46:2010 композиційний цемент КЦ V/A характеризується розпливом конуса 110 мм при В/Ц=0,39. Міцність при стиску через 2, 7 і 28 діб тверднення становить 12,2; 23,8 і 42,2 МПа, що відповідає марці 400. Екологічний ефект порівняно з CEM I 42,5 R становить 50 %.

Висновки. Композиційні цементи CEM V/A з вмістом ЦЗМ 36–40 мас.% характеризуються пониженим споживанням енергії та відповідають вимогам сучасної будівельної індустрії і концепції сталого розвитку. Багатокомпонентний цемент із високим вмістом цементозаміщувальних матеріалів різної природи активності за зменшення показника "клінкер-фактора" до 0,5, характеризується підвищеною дисперсністю – 6000 $см^2/г$, при тому нормальна густота цементного тіста становить 31 %. Терміни тужавіння відповідають вимогам ДСТУ Б EN 197-1:2015 та становлять 180 і 280 хв відповідно початок і кінець тужавіння. Через 2 і 28 діб тверднення клас міцності при стиску становить відповідно 10,7 і 38,0 МПа, що згідно з ДСТУ Б EN 197-1:2015 відповідає класу міцності 32,5 з високою ранньою міцністю. CEM V/A 32,5 R дає змогу знизити викиди CO_2 у 2 рази порівняно із CEM I 42,5 R.

1. Концепція низьковуглецевого розвитку в цементній промисловості / М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька, Г. С. Іващишин, Б. Г. Русин // Будівельні матеріали та вироби. – 2017. – № 5–6. – С. 10–13. 2. Chłądzyński S. Właściwości cementów wieloskładnikowych CEM V z dużą ilością dodatków mineralnych / S. Chłądzyński, A. Garbacik // Budownictwo, Technologie, Architektura – 2007. – № 2. – P. 60-64. 3. Про схвалення концепції реалізації державної політики у сфері зміни клімату на період до 2030 року: Розпорядження Каб. Мін. України від 07.12.2016 № 932-р. – 2016. – 5 с. 4. McKinsey & Company. Pathways to a Low-Carbon Economy / Report, v2.0. – 2009. – 192 p. 5. Sroda B. Potencial przemyslu cementowego w redukcji emisji CO_2 / B. Sroda // Budownictwo, technologie,

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

architektura. – 2017. – No. 3/79. – P. 72–74. 6. Janotka I. Využitie ekocementov CEM V/ (A, B) druhu podľa EN 197-1 v konštrukčnom betóne / I. Janotka, K. Bergmeister // Raport ENVIZEO. – 2012. – 154 p. 8. Krol A. Sklad i wlasciwosci nowych cementow wieloskladnikowych CEM VI / A. Krol, J. Kuteranska // Budownictwo, Technologie, Architektura – 2015. – No. 3. – P. 58–61. 9. Ahmadi B. Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material / B. Ahmadi, M. Shekarchi // Cement & Concrete Composites. – 2010. – No. 32. – P. 134–141.

References

1. Sanytsky M., Kropyvnytska T., Ivashchyshyn H. and Rusyn B., (2017), Koncepcia nyzkowuhlycewoho rozwytku w cementnij promyslowosti [Conception of low-carbon development in the cement industry], Budivelni materialy i wyroby [Building materials and products], No. 5-6, pp. 10–13 [In Ukrainian]. 2. Chlądzynski S. and Garbacik A. (2007), Wlasciwosci cementow wieloskladnikowych CEM V z duza iloscia dodatkow mineralnych, Bud., Tech., Arch., No. 2, pp. 60–64. 3. Rozporiadzenia Kab. Min. Ukrainy vid 07.12.2016 [Decree Cabinet Min Ukraine from 07.12.2016], (2016), Koncepcia realizacii derzawnoi polityky u sferi zminy klimatu na period do 2030 roku [The conception of realization of the state policy in the field of climate change in the 2030s], No. 932-r [In Ukrainian]. 4. McKinsey & Company, (2009), Pathways to a Low-Carbon Economy, Report, v2.0. 5. Sroda B., (2017), Potencial przemyslu cementowego w redukcji emisji CO_2, Bud., Tech., Arch., No. 3/79, pp. 72–74. 6. Janotka I., Bergmeister K. and oth (2012), Vyuzitie ekocementov CEM V/ (A, B) druhu podla EN 197-1 v konstrukcnom betone, Raport ENVIZEO, p. 154 7. Krol A. and Kuteranska J., (2015), Sklad i wlasciwosci nowych cementow wieloskladnikowych CEM VI, Bud., Tech., Arch., No. 3, pp. 58–61. 8. Ahmadi B. and Shekarchi M., (2010), Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material, Cement & Concrete Composites, No. 32, pp. 134–141.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua