

МОДИФІКОВАНІ СУЛЬФАТОСТІЙКІ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТИ З ДОБАВКОЮ ЦЕОЛІТУ

¹Саницький М.А., д.т.н., професор,
myroslav.a.sanytskyi@lpnu.ua, ORCID: 0000-0002-8609-6079

¹Кропивницька Т.П., д.т.н., професор,
tetiana.p.kropyvnytska@lpnu.ua, ORCID: 0000-0003-0396-852X

¹Трефлер Р.Ю., магістр,
romantrf@gmail.com, ORCID: 0000-0001-8478-8090
¹Національний університет «Львівська політехніка»
вул. Ст. Бандери, 12, м. Львів, 79012, Україна

Анотація. В статті показано, що одним із напрямків підвищення сульфатостійкості цементів є використання в якості добавки пуцоланічної дії високодисперсного цеоліту, що забезпечує підвищення корозійної стійкості бетону.

Наведено фізико-хімічні властивості цеолітового туфу як мінерального складника портландцементів з добавкою пуцолани. Використання сучасної технології помелу в замкненому циклі шляхом роздільного помелу портландцементного клінкеру і природного цеоліту в млинах з сепараторами останнього покоління дозволяє одержувати високоякісний портландцемент з цеолітом СЕМ II/A-P 42,5 R ПрАТ «Івано-Франківськцемент», який характеризується високою ранньою міцністю.

Показано, що заміна клінкерної складової цеолітом призводить до зниження в цементах вмісту клінкерних мінералів C_3S і C_3A , які в значній мірі обмежують корозійну стійкість цементного каменю. Вискодисперсний цеоліт характеризується підвищеною пуцолановою активністю (через 28 діб поглинання $Ca(OH)_2$ складає 200-250 мг/г). Внаслідок пуцоланічної реакції з утворенням С-С-Н-фаз вміст кальцію гідроксиду в камені на основі СЕМ II/A-P 42,5 стає меншим у 2 рази порівняно з портландцементом СЕМ I 42,5. Зниження концентрації $Ca(OH)_2$ в цементному камені усуває можливість утворення значної кількості еtringіту, що викликає сульфатну корозію цементного каменю.

Встановлено, що при твердненні портландцементу з пуцоланою СЕМ II/A-P 42,5 R в умовах впливу сульфатного та магнезійного середовищ коефіцієнт корозійної стійкості K_c через 56 діб складає 1,16 та 0,98 відповідно, тоді як для зразків на основі портландцементу СЕМ I 42,5 R коефіцієнт K_c зменшується в 1,2-1,3 рази. Наведено результати досліджень впливу агресивних середовищ на корозійну стійкість портландцементу з підвищеним вмістом цеоліту типу СЕМ II/B-P 42,5. Для портландцементу СЕМ II/B-P 42,5 коефіцієнт корозійної стійкості в умовах сульфатного середовища складає $K_{c90}=1,47$.

Портландцементи з цеолітом класу міцності 42,5, модифіковані суперпластифікаторами полікарбоксилатного типу, характеризуються підвищеною сульфатостійкістю і їх доцільно використовувати для виготовлення бетонів класів С25/30...С50/60 для зведення дамб, гідротехнічних споруд, ємностей для зберігання відходів тваринницьких ферм та ін. Модифіковані швидкотверднучі портландцементи з добавкою цеоліту забезпечують технічний, екологічний та економічний ефекти при виготовленні бетонних та залізобетонних конструкцій гідротехнічних споруд.

Ключові слова: портландцементи з пуцоланою, цеолітовий туф, корозійна стійкість, полікарбоксилатний суперпластифікатор, бетон для гідротехнічних споруд.

Вступ. Довговічність цементних бетонів в умовах агресивного середовища є важливою експлуатаційною характеристикою, що визначає не тільки технічну, а й економічну ефективність застосування бетонних виробів і залізобетонних конструкцій в різних галузях народного господарства. Понад 20% будівельних конструкцій будівель і споруд піддаються

дії агресивних середовищ, що призводить до виникнення деформацій і руйнувань. У першу чергу це стосується підприємств хімічної та нафтохімічної галузей промисловості, а також споруд сільськогосподарського призначення. Водні розчини, що містять сульфати, призводять до одного з найбільш небезпечних видів корозії – сульфатної. Руйнування бетону, яке викликають сульфати, проявляється в утворенні важкорозчинних хімічних сполук, що супроводжується таким явищем як збільшення об'єму продуктів реакції. Значний об'єм продуктів корозії призводить до виникнення високих механічних напружень, в результаті бетон підлягає руйнуванню. Типовим прикладом сульфатної корозії є еtringітова корозія, при якій утворення еtringіту супроводжується збільшенням об'єму на 168% [1].

Бетони, що використовуються для будівництва гідротехнічних споруд на узбережжі морів та об'єктів, що експлуатуються безпосередньо під впливом морської води (причали, моли, хвилерізи), повинні характеризуватись особливими властивостями, в т.ч. підвищеною корозійною стійкістю. Під час експлуатації такі споруди зазнають дії розчину солей морської води високої концентрації. Слід відзначити, що вода Чорного моря містить до 35 г/л солей з вмістом хлору Cl^- до 2000 мг/л, оксиду сірки SO_4^{2-} до 230 мг/л, натрію Na^+ до 1100 мг/л, кальцію Ca^{2+} до 50 мг/л. Для забезпечення довговічності бетонів під час дії агресивного навколишнього середовища використовуються сульфатостійкі цементи. Основними умовами високої сульфатостійкості таких цементів є їх хіміко-мінералогічний склад (понижений вміст C_3A та C_3S), а також швидкість охолодження клінкеру під час його виготовлення. Сульфатостійкі цементи розроблені для забезпечення довговічної експлуатації бетонів у агресивних середовищах, у яких концентрація солей може бути в десятки разів вищою порівняно з ґрунтовими водами. Середовищем з високим вмістом сульфатів крім морської води є агресивні стоки, характерні для промислових і сільськогосподарських об'єктів [2].

Сульфатостійкий портландцемент ССПЦ 400-Д0 з нормованим мінералогічним складом відповідно до ДСТУ Б В.2.7-85 характеризується вмістом: C_3S – не більше 50%, C_3A – не більше 5%, сума C_3A і C_4AF – не більше 22%. Разом з тим, особливість мінералогічного складу вищевказаного сульфатостійкого портландцементу вимагає зміни складу сировинної суміші для одержання клінкеру, що спричиняє додаткові затрати на його виготовлення та призводить до зростання собівартості. Тому важливим напрямком у технології цементів є розроблення нових типів сульфатостійких портландцементів з мінеральними добавками.

Аналіз досліджень і публікацій. Одним із напрямків підвищення сульфатостійкості цементів є використання добавок пуцоланічної дії. Із світової практики відомо, що використання природних цеолітів забезпечує підвищення корозійної стійкості бетону. Введення цеолітів до складу цементів дозволяє зменшити їх водовідділення, седиментацію, підвищити водоутримувальну здатність. Використання цеолітових туфів у складі змішаних цементів призводить до зростання міцності бетону в пізніші терміни тверднення [3-5].

Значні ресурси в Європейському регіоні природних пуцолан – цеолітових туфів – дозволяють вирішити проблему із їх регіональним застосуванням. Висококремнеземисті цеолітові туфи (основний мінерал – клиноптилоліт $(\text{Na,K})_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$), володіють унікальними характеристиками, такими як висока питома площа поверхні та здатність до катіонного обміну. Дослідженнями І. Янотки [6] показано, що використання природного цеоліту в якості часткової заміни портландцементу є економічно вигідним і дозволяє підвищити довговічність цементів та бетонів на їх основі. В той же час, введення природних пуцоланових добавок (10–20 мас. %) до складу портландцементів призводить до підвищення значення нормальної густоти тіста до 30–35 %. Цементи з підвищеним вмістом природного цеоліту характеризуються прискореними термінами тужавіння та високою водопотребою для забезпечення нормальної консистенції розчину порівняно з однокомпонентними портландцементами. При введенні штучних цементозаміщуючих матеріалів (гранульований доменний шлак та зола-винесення) ці показники змінюються незначно порівняно з портландцементом без добавок. Характерно, що цеолітовий туф за твердістю є м'якшим матеріалом порівняно з портландцементним клінкером. Це дозволяє збільшити ступінь дисперсності портландцементу та зменшити час його помелу, що забезпечує технічні та

економічні переваги продукту. В роботах [7, 8] зазначено, що незважаючи на кристалічну природу цеолітів, а також здатність до катіонного обміну, їх застосовують в якості пуцоланового складника в цементах, оскільки вони зв'язують гідроксид кальцію та формують цементуючі продукти гідратації. Цеоліт при додаванні до цементу дозволяє підвищити його активність за рахунок оптимізації гранулометричного складу; часткова заміна клінкеру на 15-20% цеоліту дозволяє отримувати цемент класу СЕМ II/A-P із скороченим часом тужавіння, а також дозволяє покращити на 12 % розмелоздатність в'язучого. Авторами [9] показана позитивна роль крупних фракцій пуцоланових полідисперсних компонентів у покращенні гранулометрії тверднучих цементних систем.

Цеоліти особливо добре придатні для виробництва гідралічних цементів, стійких до хімічної дії агресивних середовища. Дослідженнями [10] підтверджено, що в якості альтернативи сульфатостійкому портландцементу ССПЦ 400-Д0 для тонкостінних конструкцій морських гідротехнічних споруд можливе використання портландцементу з пуцоланом СЕМ II/A-P 42,5 R.

Постановка задачі. Метою роботи є визначення властивостей модифікованих портландцементів з добавкою цеоліту, особливостей процесів їх структуроутворення та корозійної стійкості в умовах впливу різних агресивних середовищ.

Матеріали та методика дослідження. Для порівняльних досліджень використано портландцементи ПрАТ «Івано-Франківськцемент»: портландцемент без добавок СЕМ I 42.5 R та портландцементи з пуцоланою СЕМ II/A-P 42,5 R і СЕМ II/B-P 42,5 R з високою ранньою міцністю. Для виготовлення портландцементів з пуцоланою використано клінкер нормованого мінералогічного складу (мас. %: C_3S – 59,82; C_2S – 14,62; C_3A – 6,46; C_4AF – 12,47; вміст лужних оксидів у перерахунку на Na_2O_e – 0,8). В якості мінерального складника для портландцементів з пуцоланою використано цеолітовий туф Сокирницького родовища, основним мінералом якого є кліноптилоліт $(Na, K)_4CaAl_6Si_{30}O_{72} \cdot 24H_2O$.

Дослідженнями хімічного складу встановлено, що загальний вміст лугів у природному цеоліті становить 4,41 мас. % ($Na_2O=1,62$ %; $K_2O=2,89$ %) та відповідає вимогам ($< 5,0$ мас. %). Показник катіонообмінної здатності складає близько 483,2 мекв/100 г. Висока питома поверхня пор і об'єм мікропор по відношенню до їх загального об'єму свідчать про тонку капілярну структуру пор (радіус понад 1 мкм). Для цеолітового туфу характерна дрібна структура із значною кількістю мікропор, про що свідчить висока загальна пористість – 24,78%; при цьому отримується підвищена питома поверхня за BET – 7,38 м²/г. У цеолітовому туфі найбільший об'єм (0,0137–0,0140 см³/г) займають пори діаметром 80...100 нм, для нанопор розміром 2...10 нм об'єм становить 0,0017-0,0018 см³/г; крупним порам (200...400 мкм) відповідає об'єм – 0,0015-0,0037 см³/г. Природні цеоліти Сокирницького родовища мають високу пуцоланову активність (до 300 мг СаО на 1 г) і можуть вводитися в кількості 10-20% від маси клінкеру. Крім того, цеоліт відіграє роль інтенсифікатора помелу клінкеру, збільшуючи продуктивність млина на 5-15%.

Згідно з даними рентгенофазового аналізу, мінеральними фазами цеолітового туфу є кліноптилоліт (CP) ($d/n=0,424$; 0,334; 0,245; 0,228 нм), кварц ($d/n=0,334$; 0,244; 0,223; 0,212; 0,181 нм) (Q), гідрослюда – мусковіт Mu ($d/n=0,98$; 0,492; 0,297; 0,288; 0,257 нм), польові шпати типу плагіоклазів ($d/n=0,402$; 0,320; 0,290; 0,257 нм), кальцит (Cc) ($d/n=0,303$; 0,208; 0,191 нм). Природний цеоліт Сокирницького родовища характеризується вмістом кліноптилоліту 62 мас. %, що дозволяє його застосування в якості мінеральної добавки до складу змішаних цементів. На кривій ДТА цеоліту фіксується ендотермічний ефект при температурі 138 °С, який відповідає виділенню капілярно-зв'язаної води з мезопор і капілярів кліноптилоліту. Дегідратація кліноптилоліту відбувається в температурному інтервалі до 700 °С, в.п.п.=12%, вміст $CaCO_3$ складає 11,3 %. Для кліноптилоліту характерні дрібнокристалічні агрегати, які складаються з лускоподібних кристалів розміром 0,5...1 мкм.

Фізико-механічні властивості портландцементів досліджували згідно з діючими національними і європейськими стандартами. Хімічний склад портландцементів і природного цеоліту визначали з використанням рентгеноспектрометра ARL 9800

ХР. Вивчення фазового складу продуктів гідратації цементів виконано за допомогою комплексу фізико-хімічних методів аналізу: рентгенівської дифрактометрії, електронної мікроскопії, термогравіметрії.

Для покращення властивостей портландцементу з добавкою цеоліту та бетонів на його основі використано висоководоредуруючу добавку – полікарбоксилатний суперпластифікатор (PCE). Дослідження впливу агресивних середовищ проводили при твердненні цементних зразків в умовах сульфатного та магнезійного середовищ згідно з ДСТУ Б ГОСТ 27677:2011. Досліджено цементні зразки (20×20×80 мм), що витримувались (після 28 діб тверднення) в агресивному сульфатному (концентрація $[SO_4^{2-}] = 100$ г/л) та магнезійному (концентрація $[Mg^{2+}] = 100$ г/л) середовищах протягом 90 діб.

Результати досліджень. Для портландцементу з добавкою цеоліту СЕМ II/A-P 42,5 R ($S_{\text{пит}} = 4100$ см²/г) нормальна густота цементного тіста досягається при водопотребі 30,5%, початок і кінець тужавіння складають відповідно 140 і 230 хв, водовідділення становить 14,3 %. Випробуваннями портландцементу СЕМ II/A-P 42,5 R згідно з ДСТУ Б EN 196-1 встановлено (табл. 1), що при В/Ц=0,50 досягається РК=170 мм. За ранньою і стандартною міцностями портландцемент з цеолітом відповідає класу 42,5 R; через 1 і 2 роки тверднення досягається міцність 71,4 і 89,4 МПа відповідно. Портландцемент з цеолітом СЕМ II/A-P 42,5 R характеризується незначними деформаціями усадки (0,5 мм/м) та підвищеною водоутримувальною здатністю (99,2 %). Згідно з даними калориметричного аналізу встановлено, що індукційний період становить 2,3 год, теплота гідратації через 48 і 96 год складає 260 і 292 Дж/г.

Таблиця 1 – Основні властивості портландцементу з добавкою цеоліту з високою ранньою міцністю СЕМ II/A-P 42,5 R

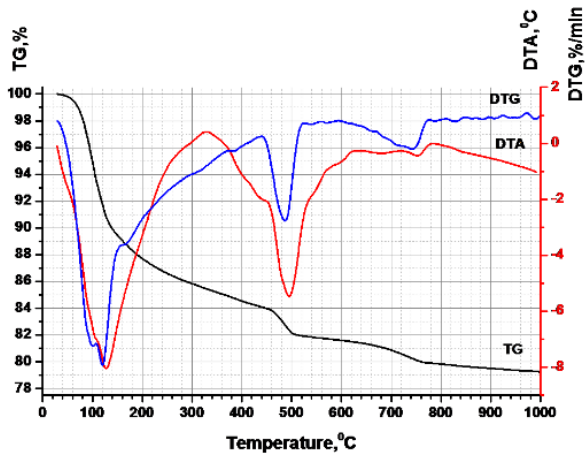
Показник		Вимоги EN 197-1 (ДСТУ Б В.2.7-46)	Значення
Вміст цеоліту, %		6-20	12,0
Нормальна густота тіста, %		–	30,5
Терміни тужавлення, хв	початок	≥ 60	140
	кінець	–	230
Рівномірність зміни об'єму (розширення), мм		$\leq 10,0$	0
Міцність на стиск, МПа,	2 доби	$\geq 20,0$ (20,0)	28,0 (32,0)
	28 діб	$\geq 42,5 \leq 62,5$ (50)	47,6 (55,4)
	1 рік	-	71,4 (69,5)
	2 роки	-	89,4 (81,4)
Активність при пропарюванні, МПа згідно ДСТУ Б В.2.7-112		$\geq 32,0$	42,0
Група ефективності		-	I

Під час експериментальних досліджень отримані дані щодо фазового складу цементної пасти на основі СЕМ II/A-P та корозійної стійкості досліджуваних портландцементів. Характерно, що заміна клінкерної складової цеолітом у різних співвідношеннях призводить до зниження вмісту мінералів C_3S і C_3A у цементах, які в значній мірі впливають на сульфатостійкість цементного каменю. Так, при введенні 12,0 мас.% добавки цеоліту та 5,0 мас. % двоводного гіпсу вміст вказаних мінералів у цементі СЕМ II/A-P 42,5 R практично відповідає вимогам до сульфатостійкого портландцементу ССПЦ 400-D0, що складає відповідно 50,0 мас.% C_3S та 5,0 мас.% C_3A .

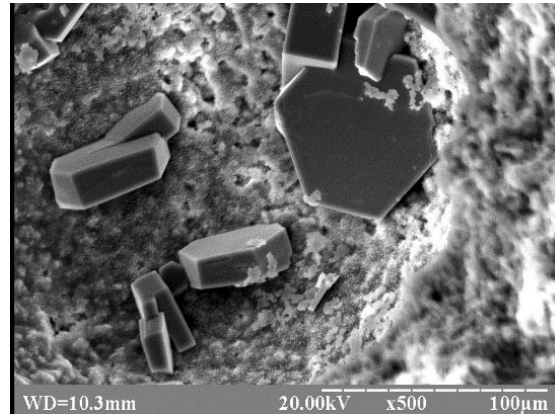
Тонкодисперсний цеоліт характеризується підвищеною пуцолановою активністю (через 28 діб поглинання $Ca(OH)_2$ складає 200-250 мг/г), при цьому вміст кальцію гідроксиду в камені на основі СЕМ II/A-P 42,5 R стає меншим порівняно з портландцементом СЕМ I. Згідно з даними калориметричного аналізу індукційний період становить 2,3 год, теплота

гідратації через 48 і 96 год складає 260 і 292 Дж/г.

За даними термічного аналізу (рис. 1, а), для цементного каменю з добавкою природного цеоліту (В/Ц=0,40) через 28 діб тверднення вміст $\text{Ca}(\text{OH})_2$ становить 6,8 мас.%, тоді як для СЕМ І 42,5 вміст портландиту в 2,0 рази більший. Це свідчить про часткове зв'язування гідроксиду кальцію в результаті взаємодії з клиноптилолітом з утворенням гідросилікатів кальцію типу С-S-H(I). Як видно з мікрофотографії (рис. 1, б), гексагональні кристали портландиту з чіткою формою і характерним правильним габітусом (розмір – 40-60 мкм) концентруються переважно у замкнутій порі (діаметр – 200 мкм) цеолітвмісного каменю.



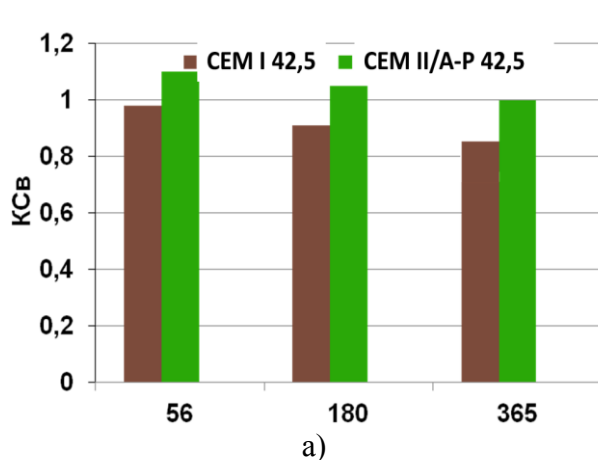
а)



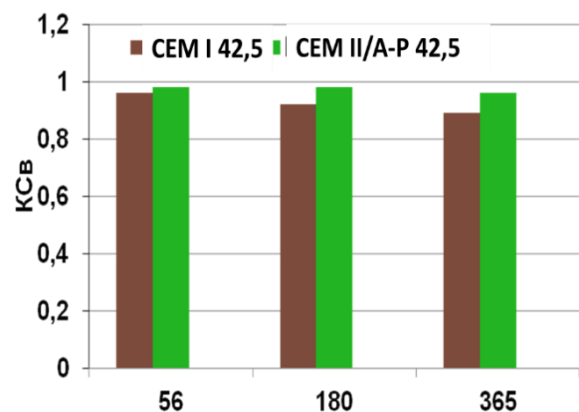
б)

Рис. 1. Термограма (а) та мікроструктура (б) портландцементного каменю з добавкою цеоліту у віці 28 діб тверднення

Дослідженнями впливу агресивних хімічних середовищ класу ХА ДСТУ Б В.2.7-176:2008 на стійкість СЕМ ІІ/А-Р 42,5 R до корозії встановлено, що для зразків-призм (40×40×160 мм) при твердненні в умовах сульфатного середовища згідно з ДСТУ Б ГОСТ 27677:2011 коефіцієнт корозійної стійкості K_c через 56, 180 та 365 діб складає 1,16; 1,04; 0,98 відповідно, тоді як для зразків на основі СЕМ І 42,5 R коефіцієнт K_c зменшується в 1,2-1,3 рази (рис. 2, а). Під час дослідження зразків цементно-піщаних розчинів на основі СЕМ І 42,5 R та СЕМ ІІ/А-Р 42,5 R в умовах магnezіального середовища спостерігається зменшення коефіцієнту до значень 0,95-0,98 (рис. 2, б).



а)



б)

Рис. 2. Корозійна стійкість портландцементів:

а – сульфатне середовище (концентрація $[\text{SO}_4^{2-}] = 10$ г/л); б – магnezіальне середовище (концентрація $[\text{Mg}^{2+}] = 10$ г/л)

Корозійна стійкість цементно-піщаних розчинів (Ц:П=1:3, стандартний поліфракційний пісок СЕН) визначалась також для портландцементу з пуцоланою СЕМ ІІ/В-Р 42,5 R. Зразки (20×20×80 мм) після 28 діб тверднення у воді витримувались в сульфатному (концентрація $[SO_4^{2-}]=100$ г/л) та магнезійному (концентрація $[Mg^{2+}]=100$ г/л) середовищах. Через 90 діб тверднення у магнезійному та сульфатному середовищах портландцемент СЕМ І 42,5 R збільшує свою міцність, проте при подальшому витримуванні відбувається руйнування зразків. Для портландцементу з пуцоланою значення коефіцієнту знаходиться в межах 1,02-0,98. За рахунок водоредукуючого ефекту ($\Delta B/C=40\%$) корозійна стійкість цементу СЕМ ІІ/В-Р 42,5 R в умовах сульфатного середовища збільшується ($K_{c90}=1,47$).

Необхідно зазначити, що наявність каналів у структурі мінералів цеолітової групи, а також висока пористість цеолітових туфів спричиняє підвищення водопотреби цеолітвмісних портландцементів та бетонних сумішей на їх основі, що може негативно впливати на ряд будівельно-технічних властивостей, зокрема атмосферо- та морозостійкість бетону в конструкціях. Одним з шляхів підвищення довговічності залізобетонних конструкцій є фізико-хімічне модифікування портландцементів добавками високоефективних суперпластифікаторів полікарбоксилатного типу (РСЕ) для забезпечення значного водоредукуючого ефекту. Встановлено, що при введенні РСЕ до СЕМ ІІ/А-Р 42,5 R досягається зниження В/Ц на 25% ($R_K=170$ мм), при цьому марочна міцність в'язучого збільшується до $R_{c28}=62,8$ МПа. Модифіковані бетони на основі СЕМ ІІ/А-Р 42,5 R (витрата цементу – 350 кг/м³) характеризуються наступними показниками: марка бетонної суміші за осадкою конуса S4 ($OK=180-190$ мм), середня густина ($\rho_{сер}$) – 2390 кг/м³, об'єм втягнутого повітря – 2,0%. Показники водовідділення (0,6%) та розчиновідділення (1,0%) відповідають вимогам ДСТУ Б В 2.7-96-2000 щодо розшаровуваності бетонних сумішей. Бетонні суміші на основі портландцементу з пуцоланою під час приготування і транспортування менше розшаровуються. За критерієм міцності модифікований бетон відповідає класу міцності на стиск С32/40, досягається проектна міцність $f_{cm} = 53,8$ МПа; через 1 рік тверднення міцність збільшується на 26% і становить 67,9 МПа.

Дослідженнями встановлено, що введення суперпластифікаторів на основі акрилових полімерів нової генерації при суттєвому водоредукуючому ефекті до 30-35% забезпечує одержання високорухливих бетонних сумішей (клас розпливу S4) та високоміцних (границя міцності на стиск класом вище С50/60) бетонів на основі портландцементу СЕМ ІІ/А-Р 42,5 R. Це свідчить, що використання модифікованих портландцементів з добавкою цеоліту відкриває нові можливості в напрямку підвищення корозійної стійкості залізобетонних конструкцій.

Висновки. Портландцемент з пуцоланою з високою ранньою міцністю СЕМ ІІ/А-Р 42,5 R призначений для виготовлення бетонів класів міцності на стиск С25/30 і вище. Характерними властивостями портландцементу з добавкою цеоліту є висока швидкість тверднення, підвищена стійкість до сульфатної корозії та менше тепловиділення під час монолітного бетонування. Завдяки специфічній пуцолановій добавці - цеолітовому туфу – даний портландцемент характеризується меншим водовідділенням без застосування хімічних добавок, що надає йому переваги у монолітному бетонуванні та «вертикальній» технології при виготовленні панелей. Такий портландцемент характеризується підвищеною водоутримувальною здатністю (99,2%), незначними деформаціями усадки (0,5 мм/м). Портландцемент з цеолітом СЕМ ІІ/А-Р 42,5 R характеризуються підвищеною сульфатостійкістю.

Модифіковані портландцементи з добавкою цеоліту характеризуються високою ранньою міцністю та дозволяють найбільш повно реалізувати потенційні в'язучі властивості цементуючої матриці в клінкер-ефективних бетонах, які можна віднести до нового покоління бетонів з високими експлуатаційними властивостями. Застосування суперпластифікаторів полікарбоксилатного типу в бетонах на основі портландцементу з добавкою цеоліту забезпечує одержання високорухливих бетонних сумішей (клас розпливу S4) та високоміцних бетонів. Корозійностійкі бетони на основі модифікованих портландцементів з добавкою цеоліту забезпечують підвищену довговічність гідротехнічних споруд у різних умовах експлуатації та рекомендуються для зведення дамб, елементів колодязів та каналізаційних колекторів, емностей для зберігання відходів тваринницьких ферм та ін.

Література

1. Hooton R.D. Future directions of design, specification, testing and construction of durable concrete structures. *Cement and Concrete Research*. 2019. Vol. 124. P. 105827.
2. Pryymachenko A., Sheinich L. Sulfate resistant concrete with aluminosilicate additives. *Architecture civil engineering environment*. 2017. № 4. P. 101-106.
3. Karakurt C., Topcu I. B. Effect of Blended Cements Produced with Natural Zeolite and Industrial By-Products on Alkali-Silica Reaction and Sulfate Resistance of Concrete. *Construction and Building Materials*. 2011. Vol. 25. P. 1789–1795.
4. Ahmadi B., Shekarchi M. Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material. *Cement and Concrete Composites*. 2010. № 32. P. 134–141.
5. Małolepszy J., Grabowska E. Sulphate attack resistance of cement with zeolite additive. *Procedia Engineering*. 2015. Vol. 108. P. 170–176.
6. Janotka I., Stevula L. Effect of bentonite and zeolite durability on cement suspension under sulfate attack, *ACI Materials Journal, Technical Paper*. 1998. № 95/M70. P. 710.
7. Sanytsky M., Kropyvnytska T., Kruts T. et al. Design of rapid hardening quaternary zeolite-containing Portland-composite cements. *Key Engineering Materials*. 2018. Vol. 761. P. 193–196.
8. Kropyvnytska T., Sanytsky M., Geviuk I. Properties of Portland-composite cements with zeolite tuff. *Journal of Civil Engineering, Environment and Architecture*, JCEEA. 2018. T. XXXV. № 65 (3/18). P. 25–34.
9. Hunyak, O., Sobol, K., Markiv, T., & Bidos, V. The effect of natural pozzolans on properties of vibropressed interlocking concrete blocks in different curing conditions. *Production Engineering Archives*, 2019. 22(22). P. 3-6.
10. Kroviakov S., Zavoloka M., Dudnik L., Kryzhanovskiy V. Comparison of strength and durability of concretes made with sulfate-resistant portland cement and portland cement with pozzolana additive. *Electronic Journal of the faculty of civil engineering*. 2019. № 19. P. 81-86.

References

- [1] R.D. Hooton, "Future directions of design, specification, testing and construction of durable concrete structures", *Cement and Concrete Research*, vol. 124, pp. 105827, 2019.
- [2] A. Pryymachenko, L. Sheinich, "Sulfate resistant concrete with aluminosilicate additives", *Architecture civil engineering environment*, no. 4, pp. 101-106, 2017.
- [3] C. Karakurt, I.B. Topcu, "Effect of Blended Cements Produced with Natural Zeolite and Industrial By-Products on Alkali-Silica Reaction and Sulfate Resistance of Concrete", *Construction and Building Materials*, vol. 25, pp. 1789–1795, 2011.
- [4] B. Ahmadi, M. Shekarchi, "Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material", *Cement and Concrete Composites*, no. 32, pp. 134–141, 2010.
- [5] J. Małolepszy, E. Grabowska, "Sulphate attack resistance of cement with zeolite additive", *Procedia Engineering*, vol. 108, pp. 170–176, 2015.
- [6] I. Janotka, L. Stevula, "Effect of bentonite and zeolite durability on cement suspension under sulfate attack", *ACI Materials Journal*, no. 95/M70, 1998.
- [7] M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, T. Kruts et al., "Design of rapid hardening quaternary zeolite-containing Portland-composite cements", *Key Engineering Materials*, vol. 761. pp. 193–196, 2018.
- [8] T. Kropyvnytska, M. Sanytsky, I. Geviuk, "Properties of Portland-composite cements with zeolite tuff", *Journal of Civil Engineering, Environment and Architecture*, JCEEA. T. XXXV, no. 65 (3/18), pp. 25–34, 2018.
- [9] O. Hunyak, K. Sobol, T. Markiv, & V. Bidos, "The effect of natural pozzolans on properties of vibropressed interlocking concrete blocks in different curing conditions", *Production Engineering Archives*, 22(22), pp. 3-6, 2019.

- [10] S. Kroviakov, M. Zavoloka, L. Dudnik, V. Kryzhanovskiy, "Comparison of strength and durability of concretes made with sulfate-resistant portland cement and portland cement with pozzolana additive", *Electronic Journal of the faculty of civil engineering*, no. 19, pp. 81-86, 2019.

MODIFIED SULPHATE-RESISTANT PORTLAND CEMENTS WITH THE ZEOLITE ADDITIVE

¹**Sanytsky M.A.**, Doctor of Technical Sciences, Professor,
myroslav.a.sanytskyi@lpnu.ua, ORCID: 0000-0002-8609-6079

¹**Kropyvnytska T.P.**, Doctor of Technical Sciences, Professor,
tetiana.p.kropyvnytska@lpnu.ua, ORCID: 0000-0003-0396-852X

¹**Trefler R.Yu.**, M.Sc.,
romantrf@gmail.com, ORCID: 0000-0001-8478-8090

¹*Lviv Polytechnic National University*

12, St. Bandery street, Lviv, 79012, Ukraine

Abstract. The article shows that one of the ways to increase the sulfate resistance of cements is to use as an additive of pozzolanic action based on highly dispersed zeolite, which increases the corrosion resistance of concrete.

Physical-chemical properties of zeolite tuff as a mineral constituent of Portland cements with the addition of pozzolana are presented. The use of modern grinding technology by separate grinding of Portland cement clinker and natural zeolite in mills with separators of the latest generation allows to obtain high quality Portland cement with zeolite CEM II/A-P 42.5 R PJSC "Ivano-Frankivsk Cement", characterized by high early strength.

It is shown that the replacement of the clinker component with zeolite leads to a decrease the content of clinker minerals C_3S and C_3A in cements, which significantly limit the corrosion resistance of cement stone. Highly dispersed zeolite is characterized by increased pozzolanic activity (after 28 days, the absorption of $Ca(OH)_2$ is 200-250 mg/g). Due to pozzolanic reaction with the formation of C-S-H-phases, the content of calcium hydroxide in the paste based on CEM II/A-P 42.5 R is reduced by 2 times compared to Portland cement CEM I 42.5 R. Decrease in the concentration of $Ca(OH)_2$ in cement pastes eliminates the possibility of the formation of a significant amount of ettringite, which causes sulfate corrosion of cement stone.

It was found that during the hardening of Portland cement CEM II/A-P 42.5 R under the influence of sulfate and magnesium media, the coefficient of corrosion resistance K_s after 56 days is 1.16 and 0.98, respectively, while for samples based on Portland cement CEM I 42.5 R K_s decreases by 1.2-1.3 times. The results of researches of influence of aggressive environments on corrosion resistance of Portland cement with the increased content of zeolite type CEM II/B-P 42.5 are resulted. For Portland cement CEM II/B-P 42.5 the coefficient of corrosion resistance in the conditions of sulphate environment $K_{c90} = 1.47$.

Portland cements with zeolite strength class 42.5, modified with superplasticizers of polycarboxylate type, are characterized by high sulfate resistance and should be used for the manufacture of concrete classes C25/30...C50/60 for construction of dams, hydraulic structures, sewers storage of waste from livestock farms, etc. Modified rapid-hardening Portland cements with the zeolite additive provide technical, environmental and economic effects in the manufacture of concrete and reinforced concretes of hydraulic structures.

Keywords: portland cements with pozzolana, zeolite tuff, corrosion resistance, polycarboxylate superplasticizer, concrete for hydraulic structures.

Стаття надійшла до редакції 20.06.2022