

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

СОКОЛЬЦОВ ВОЛОДИМИР ЮРІЙОВИЧ

666.94:691.542:691.545

КОМПОЗИЦІЙНІ ЦЕМЕНТИ З СИЛІКАТНИМИ ДОБАВКАМИ РІЗНОЇ
СТРУКТУРИ

Спеціальність 05.17.11 – Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2019

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі хімічної технології композиційних матеріалів в Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Свідерський Валентин Анатолійович,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря
Сікорського», завідувач кафедри хімічної технології
композиційних матеріалів

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Шабанова Галина Миколаївна
Національний технічний університет «Харківський
політехнічний інститут», завідувач лабораторії
спеціальних в'язучих речовин і композиційних
матеріалів

кандидат технічних наук, доцент
Марків Тарас Євгенович
Національний університет «Львівська політехніка»
доцент кафедри будівельного виробництва

Захист відбудеться 17 жовтня 2019 року о 14 годині 30 хвилин на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.24 у Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою: 03056, м.Київ, пр-т Перемоги, 37, корп. 21, ауд. 209.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці ім. Г.І.Денисенка Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою: 03056, м.Київ, пр-т Перемоги, 37

Автореферат розісланий «__» вересня 2019 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради

В.В. Глуховський

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Однією із актуальних сучасних проблем будівельного комплексу є створення нових ефективних матеріалів з максимальним використанням місцевих і нетрадиційних видів сировини. Стосовно виробництва портландцементів значний інтерес представляє застосування силікатовміщуючих добавок при помелі. Це дозволяє не тільки заощаджувати технологічні енергоносії, але і регулювати властивості цементів. Крім того, залучення відходів різних галузей промисловості у виробництво такого крупнотонажного продукту як цемент дозволяє суттєво покращити екологічну ситуацію в країні.

Відповідно до сучасних світових тенденцій все більшого значення набувають композиційні цементы, які розглядаються як альтернатива традиційному портландцементу. В державному стандарті на цементы загальнобудівельного призначення ДСТУБ.В.2.7-46-2010 та в європейському EN 197 вони виділені як окремий тип і повинні містити не менше від двох видів мінеральних добавок різної природи активності (гідравлічної та пуцоланічної дії).

Досліджено цементы з різноманітними добавками, як техногенного, так і природного походження. Реалізація широкомасштабного випуску ефективних композиційних цементів з комплексними добавками дасть змогу на основі останніх досягнень науки і техніки одержати нові ефективні матеріали з залученням вторинних продуктів і техногенної сировини, зокрема відходів енергетики. Можливе також створення прогресивних моделей раціонального використання природної сировини, палива, електричної енергії з утилізацією вторинних матеріалів за мінімальних викидів парникових газів, що має істотне значення для подальшого розвитку ресурсо- та енергоощадних технологій у цементній промисловості.

Відомо, що введення до складу композиційного цементу разом з доменним гранульованим шлаком традиційних пуцоланових добавок (опока, трепел) призводить до зростання водопотреби в'язучого, сповільнення набору його міцності в ранній період тверднення та погіршення експлуатаційних властивостей. У зв'язку з цим під час виготовлення композиційних цементів значний практичний інтерес викликає використання добавок пуцоланової групи з особливими властивостями (багатотоннажних відходів промисловості) - золи та шлаків ТЕС, загальний вихід яких у світі щорічно становить 700 млн. тонн. Відходи енергетичного комплексу, яких в Україні щорічно утворюється до 10 млн. т, а в відвалах ще є понад 50 млн. т, можна розглядати не тільки як фактор забруднення довкілля, але й як джерело додаткових ресурсів для отримання широкої гами будівельних матеріалів.

Виробництво композиційних в'язучих дозволяє економити енергію і збільшувати кількість одержуваного цементу і вихід бетону на їх основі. Використання як мінеральних добавок багатотоннажних промислових відходів дає змогу вирішувати проблеми охорони довкілля і компенсувати дефіцит кондиційної сировини для виробництва цементу.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалася на кафедрі хімічної технології композиційних матеріалів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» по пріоритетному напрямку «Нові речовини і матеріали» на замовлення Міністерства освіти і науки України, а також згідно плану основних напрямків наукової діяльності кафедри хімічної технології композиційних матеріалів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

Мета і задачі дослідження. Мета роботи – вивчення впливу активних мінеральних добавок різної структури і походження на фізико-механічні властивості композиційних цементів загальнобудівельного призначення.

Досягнення поставленої мети і успішного вирішення проблеми розширення сировинної бази виробництва пуцоланових та композиційних цементів потребує вирішення наступних задач:

- провести аналіз існуючих та перспективних кремнеземвмісних добавок, які використовуються при виробництві портландцементів загальнобудівельного призначення;
- дослідити вплив добавок зі структурою різного ступеню впорядкованості силікатної складової на фізико-механічні властивості цементів;
- вивчити характер дії силікатовмісних добавок на процеси тверднення цементів;
- виявити фактори, які впливають на особливості тверднення цементів, в залежності від виду силікатовміщуючої добавки;

Об'єктом дослідження є цемент, який містить в своєму складі мінеральні добавки різного походження і структури.

Предметом дослідження є оцінка впливу активних мінеральних добавок на фізико-хімічні процеси тверднення цементу та його фізико-механічні властивості.

Методи дослідження. Вплив добавок на фізико-механічні властивості цементів досліджувалися за показниками нормальної густоти і термінів тузавлення цементного тіста, а також міцності в різні строки тверднення. Процеси гідратації та тверднення цементів вивчалися за допомогою визначення зміни кислотності водо-цементних розчинів в ранні строки тверднення, використання рентгенографічного, повного термічного, ІЧ-спектроскопічного та мікроскопічного методів аналізу.

Наукова новизна одержаних результатів:

- проведена оцінка впливу кристалічної структури силікатної складової мінеральних добавок на фізико-механічні властивості цементів;
- розкриті закономірності впливу виду силікатовміщуючих добавок різної структури і походження на процеси гідратації, тверднення та фізико-механічні властивості цементів;
- встановлено механізм пуцоланової активності термооброблених відвальних порід вуглевидобування, пов'язаний з ефектом аморфізації вихідних мінералів;

- теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість використання термооброблених відвальних порід вуглевидобування в якості пуцоланової добавки при виробництві композиційних портландцементів загальнобудівельного призначення.

Практичне значення одержаних результатів. Виявлені особливості впливу виду силікатовміщуючих матеріалів на фізико-механічні властивості цементів. Запропоновано використовувати термооброблені відвальні породи вуглевидобування при виробництві композиційних цементів загальнобудівельного призначення, що дозволяє частково вирішити проблему утилізації цих відходів.

Результати роботи були апробовані на ТОВ «Фірма Елавус ЛТД» (м.Харків) де була випущена дослідна партія термообробленої відвальної породи та на ТОВ ВКФ «Стройбізнес» (м. Кіровськ), де було проведено помел випаленої породи. Ефективність використання мелених термооброблених відвальних порід в якості матеріалів для виробництва композиційних цементів перевірена в заводській лабораторії ПрАТ «Євроцемент-Україна», розроблено проект технічних умов на «Мелені термооброблені відвальні породи вуглевидобування».

Особистий внесок здобувача полягає в проведенні аналітичної та експериментальної роботи, наукових досліджень у лабораторних і виробничих умовах, аналіз отриманих результатів, розробленні формули патенту на корисну модель, формулюванні висновків, апробації результатів дослідження. Експериментальна частина дисертаційної роботи виконувалася у лабораторіях Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» та підприємствах Холдингу «Євроцемент груп». В спільних працях автору належить наступне: дослідження впливу силікатних добавок на властивості цементів; оцінка можливості використання відвальних порід в виробництві цементу; вивченні впливу азотвмістних сполук на фізико-механічні властивості композиційних цементів.

Розділи 3-5 дисертаційної роботи виконувалися при науковій консультації к.т.н., доц. В.В.Токарчука.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи були повідомлені і обговорені на: VI, VII та VIII Міжнародних науково-технічних web-конференціях «Композиційні матеріали» (м. Київ, 2012, 2013 та 2014 р.), Міжнародній науково-технічній конференції «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів» (м. Дніпропетровськ, 2013 р.), Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2014), XXXII Міжнародній науковій конференції «Актуальные научные исследования в современном мире» (м. Переяслав-Хмельницький, 2017).

Публікації. Основні положення та наукові результати опубліковані в 17 наукових працях, у тому числі 7 статей у наукових фахових виданнях (з них 2 статті у виданнях іноземних держав, 4 у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз, 2 статті в інших виданнях України, 1 патент

України на корисну модель, 7 тез доповідей в збірниках матеріалів конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота викладена на 148 сторінках друкованого тексту основної частини, яка складається із вступу, 5 розділів та висновків. Повний обсяг дисертації становить 168 сторінок. Всього в дисертації 19 таблиць, 47 рисунків, об'єм бібліографії 151 джерело, 5 додатків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету і задачі досліджень, зазначено основні положення, що отримані автором і мають наукову новизну та практичну цінність.

У першому розділі виконано аналітичний огляд стану наукової проблеми на підставі аналізу літературних джерел і визначено теоретичні передумови досліджень.

Цементна промисловість залишається однією з найбільших споживачів як природної сировини, так і енергії. При виробництві цементу утворюються пил і газ, які у великій кількості викидаються в атмосферу. У зв'язку з введенням все жорсткішого законодавства по охороні навколишнього середовища, зменшення кількості шкідливих викидів в атмосферу в цементній промисловості в період наростання кліматичних змін і екологічної кризи, виробництво композиційних цементів, в яких замінена частина клінкерної складової цементу активними мінеральними добавками (АМД), слід розглядати як суттєвий вклад у справу захисту довкілля. Основним компонентом при виробництві цементів загальнобудівельного призначення є клінкер. Саме на його виробництво витрачається основна частина енергоресурсів. Тому ефективно енергозбереження передбачає зменшення вмісту в цементі клінкерної складової за рахунок введення мінеральних добавок, тобто розширення випуску композиційних цементів.

Інший важливий момент - використання промислових відходів у цементній та будівельній промисловості, завдяки яким можна значно покращити основні реологічні і фізико-механічні властивості в'язучих систем. Застосування композиційних цементів у бетонах внаслідок вдосконалення порової структури значно підвищує їх довговічність і корозійну стійкість. Крім того, такий цемент в результаті хімічного зв'язування може забезпечити ефективну утилізацію багатьох промислових відходів.

Аналіз інформації стосовно використання композиційних цементів з підвищеним вмістом активних мінеральних добавок свідчить, що найбільш ефективно в теоретичному та практичному плані є поєднання в складі в'язучого добавок з гідралічною та пуцоланічною природою активності і особливо відходів виробництв, які нагромаджуються з кожним роком у промислових відвалах у великій кількості. Разом з тим, ще глибоко не досліджені процеси гідратації і формування структури цементного каменю з

підвищеним вмістом мінеральних додатків та не встановлені закономірності добору компонентного складу таких в'язучих.

У другому розділі наведено характеристики вихідних матеріалів та описано основні методики досліджень, які були використанні в роботі.

Вибрані наступні матеріали для проведення даних досліджень: а) осадового походження (опока, трепел), які відносяться до природних гідратованих кремнеземів; б) вулканічного походження, структура яких представлена нерозкристалізованим вулканічним склом та кристалічними включеннями (базальт); в) техногенного походження переважно із склоподібною структурою (зола винесення) та склоподібною і кристалічною (гранульований доменний шлак); г) термооброблені матеріали, структура яких складається з частково аморфізованими кремнеземом і глиноземом та кристалічною складовою (метаколін, термооброблені відвальні породи).

Вивчення властивостей сировинних матеріалів та фізико-хімічних процесів, що відбуваються при гідратації цементів із кремнеземвміщуючими добавками, проводились з допомогою рентгенофазового і повного термічного методів аналізу. Досліджували цементне тісто після тверднення в нормальних умовах протягом 1, 3 і 28 діб.

Помел активних мінеральних добавок та змішування цементів з добавками проводилися в лабораторному кульовому млині (керамічний циліпсес).

Нормальна густота і терміни тужавлення визначалися на міні-приладі Віка. Міцність на стиск визначалася для зразків-кубів розмірами 20*20*20 мм за методикою визначення міцності на стиск для малих зразків.

Рентгенофазовий аналіз застосовувався для визначення фазового складу матеріалів (вихідних та гідратованих). Якісний рентгенофазовий аналіз проводився на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-1,5.

Повний термічний аналіз гідратованих матеріалів проводили з використанням дериватографа системи Ф. Паулик, И. Паулик і Л. Эрдей до температури 1000°C.

Електронно-мікроскопічні дослідження поверхні сколів гідратованих зразків здійснювали на електронному растровому мікроскопі ТЕСЛА-ВС-242.

ІЧ-спектри термооброблених відвальних порід записані на автоматичному спектрометрі у діапазоні хвильових чисел 400-4000 см⁻¹.

Кислотно-лужний баланс тверднучих систем цемент-добавка контролювався рН-метр-мілівольтметр ППМ-03МІ.

Третій розділ спрямований на виявлення закономірностей впливу добавок кремнезему різної структури на властивості цементів.

Вплив кристалічного, скловидного і аморфного кремнезему на фізико-механічні характеристики цементів досліджувався на змішаних в'язучих, які містять від 10 до 90 (через кожні 10) мас.% добавок. Міцнісні характеристики визначалися після тверднення в нормальних умовах протягом 1, 3 і 28 діб.

Встановлено, що добавки кремнезему різної структури неоднозначно впливають на нормальну густину і строки тужавлення цементів. Так, зі збільшенням вмісту кристалічного кремнезему в складі в'язучого

відбувається лише незначне збільшення нормальної густоти з 25,0 до 26,0 %.

Аморфний кремнезем в складі композиційних цементів призводить до істотного зростання водопотреби - при збільшенні дозування добавки від 10 до 90 мас.% нормальна густота цементного тіста зростає з 28,0 до 59,0 %.

Вплив скловидного кремнезему на фізико-механічні характеристики цементів відрізняється від попередніх: зі збільшенням його вмісту значно повільніше зростає нормальна густота цементного тіста в порівнянні із аморфним кремнеземом, але швидше ніж з кристалічним.

Встановлено, що через 1 добу нормального твердіння міцність цементів з добавкою кристалічного кремнезему, при всіх його концентраціях, вище аморфного (рис.1, а).

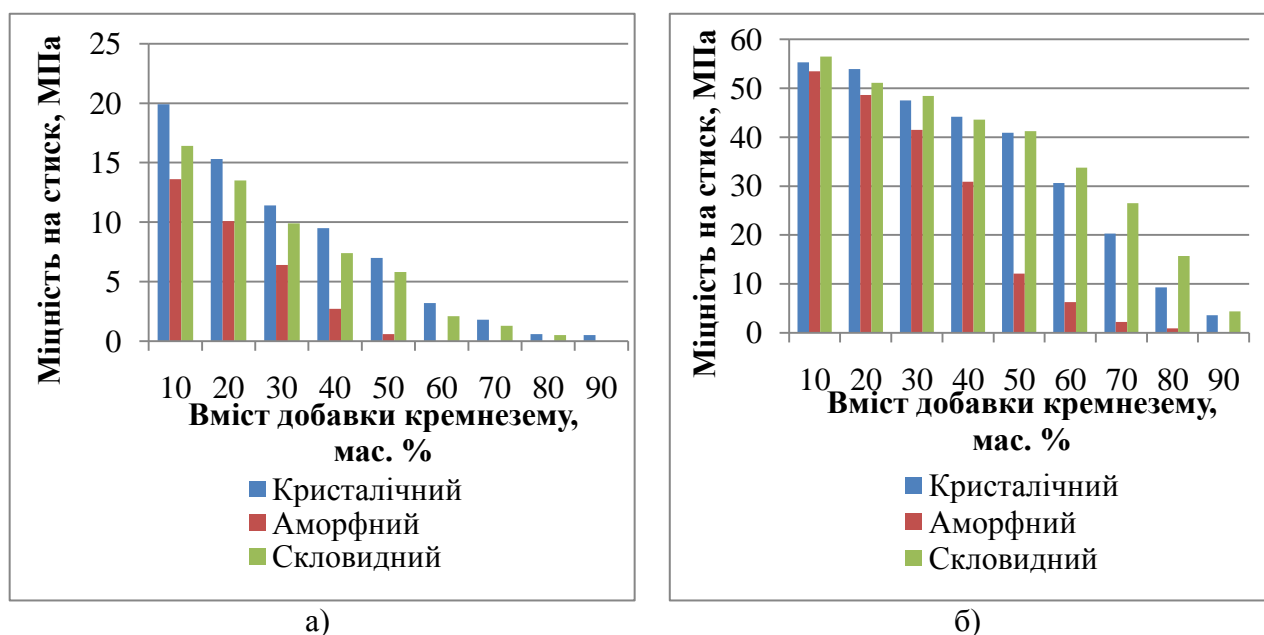


Рисунок 1 – Міцність цементів з добавками кремнезему різної структури після 1 доби (а) та 28 діб (б) тверднення

Введення скловидного кремнезему не призводить до такого суттєвого зниження міцності цементів, як при введенні аморфного кремнезему. Так, при його вмісті 10 мас.% втрата міцності складає 19,2 %.

Показано, що в усьому вивченому діапазоні вмісту добавок найвищу міцність мають цементи з кристалічним кремнеземом. Скоріше за все це відбувається за рахунок того, що кристалічні частинки відіграють роль мікронаповнювача, який дещо підвищує міцність.

Через 3 доби твердіння картина мало змінюється: швидкість зниження міцності цементів зі збільшенням кількості добавки аморфного кремнезему в складі в'язучого істотно вища, порівняно з скловидним і кристалічним його різновидами.

Відзначена залежність зберігається і при більш тривалому твердінні (28 діб), при цьому звертає на себе увагу той факт, що при дозуванні добавок понад

40 мас.% зниження показників міцності цементу з аморфним кремнеземом значно більше, ніж в інших матеріалах (рис.1, б).

Слід зазначити, що після 28 діб тверднення міцність в'язучих з добавкою скловидного кремнезему або зрівнялася, або перевищує міцність цементів з добавкою кристалічного кремнезему на відміну від даних у віці 1 і 3 діб тверднення.

Значну реакційну здатність аморфного кремнезему підтверджують і результати термічного (рис. 2) та рентгенофазового методів аналізу.

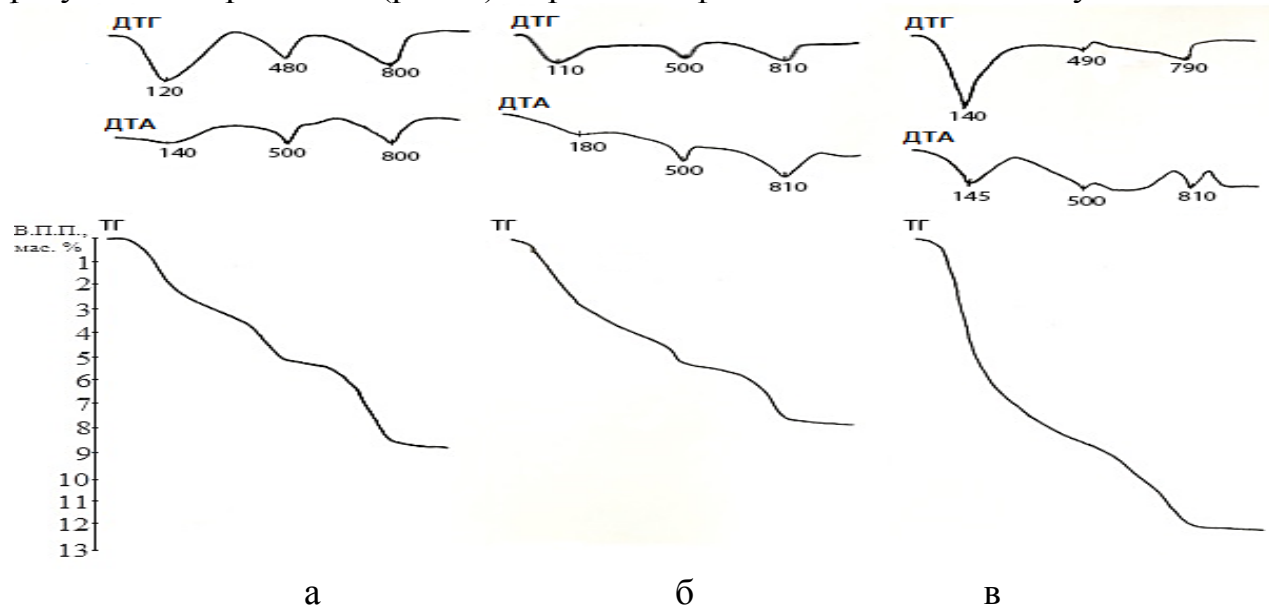


Рисунок 2 – Термограми модельних систем, які містять скловидний (а), кристалічний (б) та аморфний (в) кремнезем, гідратованих 1 добу

Втрата маси найвища для цементів з аморфним кремнеземом, що є опосередкованим підтвердження утворення значної кількості гелевидних новоутворень гідросилікатів кальцію. В той же час, інтенсивність дифракційних максимумів, які характерні для аліту і беліту, найнижча саме у в'язучих з аморфним кремнеземом, а найбільша у з кристалічним.

Загалом можна стверджувати, що при введенні кристалічного кремнезему відбувається мінімальне падіння міцності цементів, особливо в ранні строки тверднення, аморфного – найбільше, а цементи з добавкою скловидного кремнезему займають проміжне положення. Це дозволяє припустити, що доцільно використовувати в якості активних мінеральних добавок при виробництві композиційних цементів добавки, які містять в своєму складі кремнеземисті фази в кристалічному і скловидному стані.

В четвертому розділі наведено результати порівняльного аналізу впливу активних мінеральних добавок природного і техногенного походження, з різною кристалічною будовою на фізико-механічні властивості цементів.

Результати досліджень властивостей цементів з активними мінеральними добавками розглядалися у порівнянні між собою та модельними системами в залежності від ступеня впорядкованості кристалічної структури матеріалів.

Характер впливу добавок опоки і трепелу (кремнезем в аморфному стані) на нормальну густоту цементного тіста аналогічний впливу аморфного кремнезему. Спостерігається її поступове збільшення при практично ідентичному характері.

Міцність цементів з добавкою опоки, після 3-х діб тверднення в усьому вивченому діапазоні концентрацій вища ніж з трепелом і аморфним кремнеземом.

Через 28 діб тверднення характер залежності міцності від концентрації добавок дещо змінився. Відмічається різке зниження міцності цементів з усіма добавками при їх концентрації більше 40 мас. %.

До добавок, які мають силікатну складову переважно в скловидному стані, можна віднести золу-винесення. Нормальна густота цементного тіста в її присутності змінюється несуттєво. Після 1 доби тверднення цементи з цією добавкою швидко втрачають міцність при збільшенні вмісту останньої. Характер кривих залежності їх міцності від кількості добавки залишається аналогічним попередньому протягом 3-х діб тверднення.

Монотонне зниження міцності цементів із збільшенням вмісту добавок, також відмічається і після 28 діб тверднення, але її зменшення у порівнянні, при вмісті останніх 10 і 50 мас. %, складає тільки 21 %.

Це може бути свідченням того, що із збільшенням часу проходження процесу гідратації цементів відбувається поступове перетворення гелевидних новоутворень в кристалічну фазу, що і призводить до менших втрат міцності цементів.

В якості добавок, які містять в своєму складі кристалічну і скловидну структури вибрані гранульований доменний шлак (техногенний продукт) та базальт (вулканічна порода). Обидві вони виявляють однаковий вплив на нормальну густоту цементного тіста, а саме: із збільшенням їх вмісту в цементі цей показник практично не зазнає змін.

Після 1 доби тверднення найвища міцність, в усьому вивченому діапазоні введення добавок, у цементів з гранульованим доменним шлаком. Через 3 доби тверднення характер їх впливу на міцність цементів дещо змінюється. Найбільшу міцність мають цементи з базальтом (до 30 мас. %) та кристалічним кремнеземом (до 40 мас. %). Скоріше за все їх кристалічна складова відіграє роль мікронаповнювачів, що в умовах незавершеної кристалічної будови цементного каменю є посилюючим елементом структури. При досягненні 28 доби тверднення міцність цементів з обома добавками має практично однакові показники.

Метакаолін і термооброблені відвальні породи пройшли термічну обробку, що призводить до змін кристалічного стану вихідних мінералів (силікатів і алюмінатів) і часткової аморфізації.

Їх вплив на процеси тужавлення цементів носить відмінний від попередніх характер: за рахунок збільшення питомої поверхні добавок відмічається збільшення нормальної густоти, а також скорочення термінів тужавлення.

Встановлено, що в усі строки тверднення цементу з метаксаоліном міцніші у порівнянні з добавкою термооброблених відвальних порід (на 3,6 – 8,3 %).

Порівняльний аналіз впливу вмісту різних добавок на фізико-механічні характеристики цементів свідчить, що в усьому вивченому діапазоні їх концентрацій найбільшу міцність мають в'язучі з добавкою метаксаоліну (рис. 3). Пояснити це можна наявністю в метаксаоліні аморфізованого оксиду алюмінію, який досить активно вступає в реакції гідратації в ранні строки тверднення. Термооброблені відвальні породи і гранульований доменний шлак займають наступне місце.

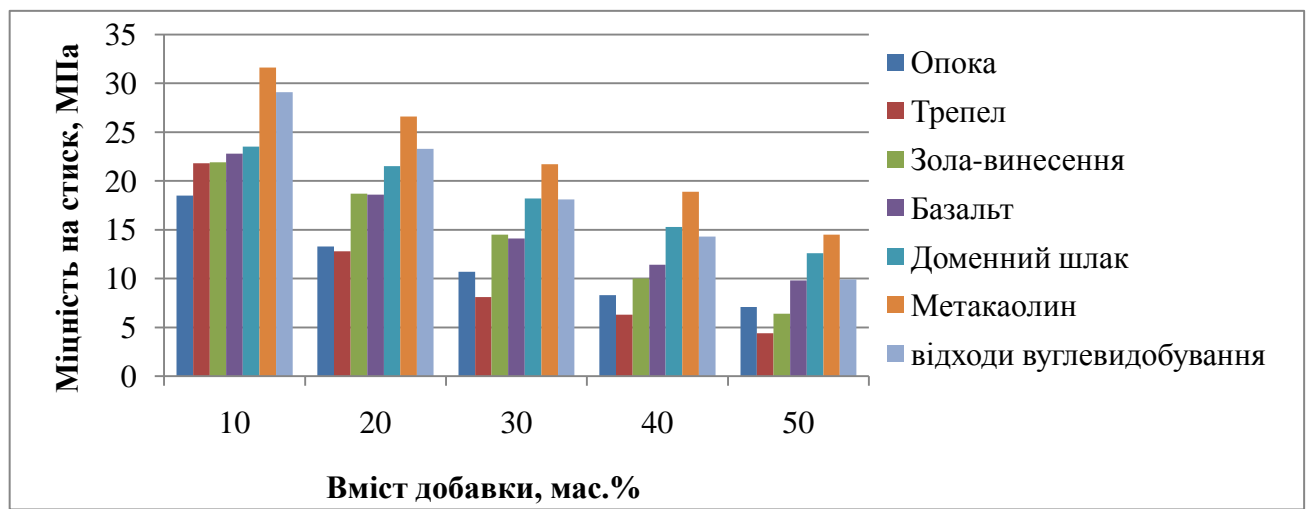


Рисунок 3 – Міцність цементів з різними добавками у віці 1 доби

Це дозволяє допустити доцільність одночасного використання гранульованого доменного шлаку і термооброблених відвальних порід вуглевидобування при виробництві цементів.

Далі йдуть базальт і зола-винесення. При введенні більше 30 мас.% останньої падіння міцності більше в порівнянні з добавками базальту складає від 17 до 20 %.

Після 3-х діб тверднення найбільшу міцність мають цементу з добавкою метаксаоліну і відвальних порід. Базальт, при концентраціях до 20 мас.%, забезпечує випереджаючий ріст міцності у порівнянні із гранульованим доменним шлаком на 15 – 17 %, а потім починається монотонне відставання.

Отримані результати дають підставу стверджувати, що у віці 28 діб в'язучі з добавками метаксаоліну, базальту і гранульованого доменного шлаку по міцності знаходяться практично на одному рівні (рис. 4).

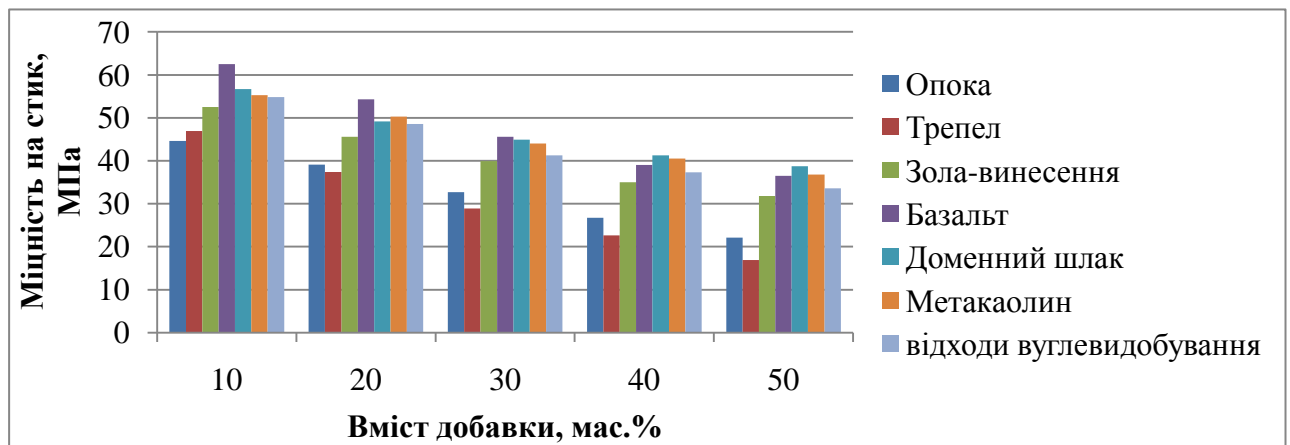


Рисунок 4 – Міцність цементів з різними добавками у віці 28 діб

Збільшення міцності при введенні базальту у порівнянні з метакаоліном (на 6 – 13 %) і гранульованим доменним шлаком (на 2 – 8 %) при вмісті до 30 мас.%, може пояснюватися зміцненням цементного каменю за рахунок наявності інертної кристалічної складової в його структурі. Вона відіграє роль мікронаповнювача в цементі, як це мало місце при вивченні процесів гідратації модельних систем, а саме кварцового піску. Друга група матеріалів, яка по міцності знаходиться близько до попередньої – це в'язучі з термообробленими відвальними породами вуглевидобування і золою-винесення. Всі інші добавки, особливо при вмісті більше 20 мас.%, відстають від вищенаведених матеріалів.

Встановлено, що на початку процесу тверднення більш позитивно на міцність впливають матеріали, які мають в своєму складі кристалічну складову (базальт) та аморфізовані оксиди кремнію і алюмінію (метакаолін і термооброблені відвальні породи). В більш пізні строки тверднення їх вплив поступово зменшується і міцність цементів з різними добавками поступово зближується. Це має суттєве значення при виробництві саме композиційних цементів. Як відомо, їх міцність в ранні строки тверднення досить низька, тому одночасне використання, наприклад, добавок гранульованого доменного шлаку і термооброблених відвальних порід дозволить покращити цей показник.

Таким чином, цілий ряд добавок, наприклад опока, трепел, не можуть бути використані в якості кремнеземвміщуючих добавок при виробництві композиційних цементів оскільки при їх введенні відбувається значне збільшення нормальної густини цементного тіста. Це безумовно може призвести до значного погіршення міцності цементного каменю. Такий висновок підтверджується результатами випробувань фізико-механічних характеристик цементів з добавками, що досліджувалися. Тому, з цієї точки зору, найбільш перспективним є використання наступних добавок: базальту, метакаоліну і термооброблених відвальних порід.

В п'ятому розділі наведено результати вивчення процесів гідратації цементів з традиційними добавками (гранульований доменний шлак і зола-винесення) у порівнянні із цementsами з добавкою термооброблених відвальних порід.

Порівняльний аналіз міцності цементів з добавками у віці однієї доби свідчить, що відвальні породи при введенні до 30 мас.% забезпечують найвищий ІІ рівень. При подальшому збільшенні концентрації добавки в'яжучі з гранульованим доменним шлаком мають максимальну міцність. Мінімальні показники в усьому вивченому діапазоні концентрацій забезпечує зола-винесення.

Після 3 діб тверднення загальна картина впливу добавок на міцність цементів зберігається. Відмічається зберігання інтенсифікуючого ефекту від введення в цемент відвальних порід. Найбільша міцність фіксується при їх введенні до 40 мас.%. Збільшення концентрації добавки в цементі забезпечує найвищу міцність при застосуванні гранульованого доменного шлаку. Зола-винесення дає найнижчу міцність, але вона поступово зближується до значень, які мають в'яжучі з добавкою відвальних порід.

Після 28 діб тверднення в усьому діапазоні концентрацій максимум міцності відмічено при введенні гранульованого доменного шлаку. Загалом, значення цього показника поступово зближується для різних добавок, але і в 28 діб вона мінімальна при застосуванні золи-винесення.

Таким чином, отримані результати свідчать, що термооброблені відвальні породи мають інтенсифікуючу дію на процеси тверднення цементів в ранні строки тужавлення.

Результати електронної мікроскопії гідратованих цементів після 1 доби тверднення показали наявність більш розвиненої гелевидної маси в цементах з золою-винесення і термообробленими відвальними породами, ніж в з гранульованим доменним шлаком. Це добре узгоджується з результатами фізико-механічних випробувань: показники міцності в'яжучих з гранульованим доменним шлаком, золою-винесення і відвальними породами значно ближчі між собою ніж аналогічні показники при введенні кристалічного і аморфного кремнеземів.

Рентгенофазовий аналіз вихідних відвальних порід свідчить, що в них присутні мінерали кварцу, слюди, польового шпату та інших.

Методом інфрачервоної спектроскопії досліджували процеси, які відбуваються при нагріванні відвальних порід при різних температурах. Отримані ІЧ-спектри свідчать, що структура все ж таки зберігається в результаті випалу до температури 900 °С і хоча частково кристалічна структура кремнезему аморфізується, але не руйнується (рис.5).

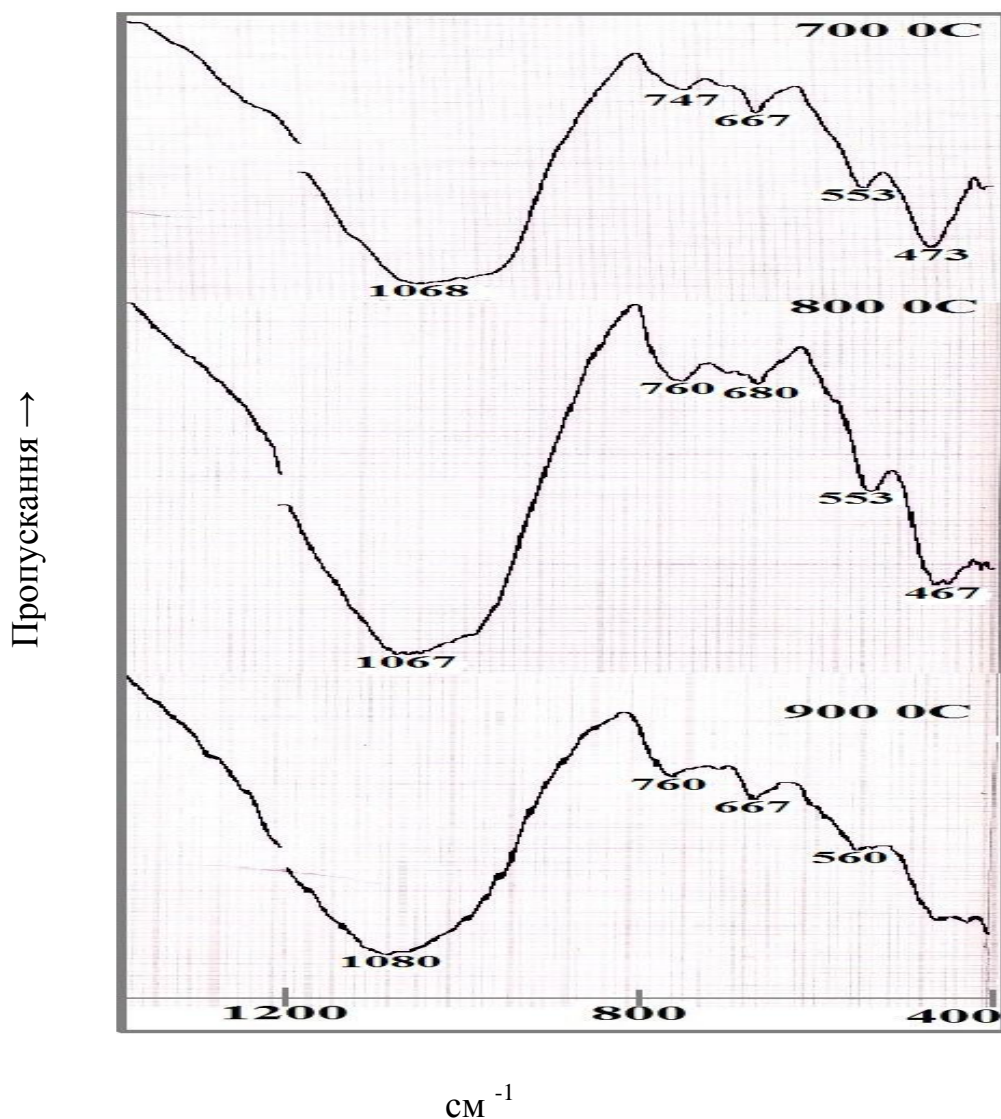


Рисунок 5 – ІЧ-спектри відвальних порід, випалених при різних температурах

Встановлено, що незалежно від температури випалу породи, із збільшенням вмісту добавки в цементному тісті зростає і кількість води, яка необхідна для отримання тіста нормальної густоти (на 8 – 16 мас.%). Найбільше це значення зростає у в'язучих із добавкою відвальної породи, випаленої при температурі 800 °C (16 %). Нормальна густота цементного тіста, при введенні відвальних порід термооброблених при 900 °C, дещо знижується (на 12 %), можливо через те, що в процесі випалу відбуваються певні зміни, як в активності матеріалу, так в і в його структурі.

Частково це підтверджують і результати по міцності цементів (табл. 1). Найбільші її показники мають в'язучі з добавкою відвальних порід, термооброблених при 800 °C практично при усіх концентраціях добавки в цементах.

Таблиця 1 – Міцність цементів з добавкою відвальної породи, випаленої при різних температурах

Вміст добавки, мас. %	Міцність на стиск, МПа, у віці, діб, при температурі, °С								
	700			800			900		
	1	3	28	1	3	28	1	3	28
0	3,6	30,4	52,4	3,5	29,9	52,4	3,8	30,6	52,2
10	3,2	24,1	50,8	3,6	23,1	57,2	3,1	32,4	51,8
20	1,6	23,1	47,8	2,7	27,7	56,8	2,5	27,9	48,1
30	1,4	13,9	39,1	1,2	15,1	50,8	1,5	16,5	38,8
40	0,6	9,2	34,5	0,8	11,2	42,8	0,9	15,6	34,3

Наведені результати дозволяють зробити припущення, що після випалу при 700 °С відвальні породи ще недостатньо аморфізовані, а при 900 °С, скоріше за все, відбувається часткове руйнування мінералів на складові оксиди та поява новоутворень, які не мають гідралічної активності.

На базі цементного підприємства ТОВ «Фірма Елавус ЛТД» (м. Харків) було проведено випал відвальної породи вуглевидобування в обертовій печі при температурі 800 °С. Отриманий матеріал на обладнанні ТОВ ВКФ «Стройбізнес» (м. Кіровськ) був помелений.

В умовах заводської лабораторії проведені випробування одночасного впливу добавок гранульованого доменного шлаку і отриманого матеріалу на властивості композиційних цементів (табл. 2).

Таблиця 2 – Склад і дисперсність цементів дослідної партії

№ складу	Склад, мас. %			Дисперсність	
	Клінкер	Шлак	Відвальна порода	Залишок на ситі 008, мас. %	Питома поверхня, м ² /кг
1	25	75	0	12,8	239
2	25	60	15	11,1	282
3	25	55	20	8,1	310
4	25	50	25	7,8	316

Контрольним використали склад № 1, що містить доменний шлак. В складах №№ 2-4 замінювали частину останнього відходами вуглезбагачення.

Встановлено, що при збільшенні їх вмісту в цементах відбувається поступове зниження залишку на ситі № 008 з 12,8 до 7,8 мас. % (на 13,2 – 39,0 %). Одночасно збільшуються значення питомої поверхні цементів (на 17,9 – 32,2 %), що свідчить про позитивний вплив добавки вуглезбагачення на дисперсність цементів. Можливо це пов'язано з тим, що відходи пройшли термообробку при невисоких температурах і, на відміну гранульованого доменного шлаку не мають скловидної фази.

Вивчення фізико-механічних характеристик отриманих композиційних цементів (табл. 3) підтверджують раніше отримані результати.

Таблиця 3 – Фізико-механічні властивості дослідної партії композиційних цементів

Склад, мас.%			Строки тужавлення, год-хв.		Межа міцності при стиску, МПа, у віці, діб		
Клінкер	Шлак	Відвальна порода	Початок	Закінчення	7	28	56
25	75	0	4-05	5-50	4,91	20,86	25,0
25	60	15	4-25	5-35	5,23	22,26	26,0
25	55	20	3-25	6-00	6,69	22,49	26,1
25	50	25	3-10	4-50	5,41	21,22	26,4

Якщо при введенні 15 мас.% добавки в цемент зафіксовані строки тужавлення, які близькі до контрольного складу, то при збільшенні вмісту добавки термооброблених відвальних порід відбувається монотонне їх скорочення.

Особливо треба відмітити покращення міцності цементів із змішаною добавкою гранульованого доменного шлаку і термооброблених відвальних порід в порівнянні з гранульованим доменним шлаком. При заміні його 20 мас.% добавкою термооброблених відвальних порід у віці 7 діб тверднення міцність в'язучих вища в порівнянні з контрольними майже на 35 %. При подальшому твердненні міцність зразків вирівнюється, але в усіх випадках при введенні відходів вуглезбагачення вона вища за контрольні.

Таким чином, можна вважати доведеним доцільність використання термооброблених відвальних порід вуглевидобування в якості добавки при виробництві композиційних цементів.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішено важливу науково-практичну проблему з розробки підходів до вибору мінеральних добавок для виробництва композиційних цементів.

1. Встановлено, що кремнезем різної структури впливає на процеси тверднення композиційних цементів. Кристалічний кремнезем практично не змінює нормальної густоти цементного тіста із збільшенням кількості добавки. Аморфний – значно підвищує значення цього показника, скловидний кремнезем займає проміжне положення. В усі вивчені строки твердіння міцність цементів з аморфним кремнеземом виявляється значно меншою, ніж з добавкою кристалічного (на 30 – 80 %) і скловидного кремнезему (на 14 – 70 %), при цьому зі збільшенням часу твердіння і дозування добавки різниця в показниках міцності збільшується. Це може бути пов'язане, по-перше, з механічним зміцненням системи при введенні твердих часток кварцового піску, по-друге, з поглинанням води аморфним кремнеземом і відповідним зниженням швидкості гідратації цементу і, по-третє, з різною хімічною активністю добавок, що змінює фазовий склад новоутворень.

2. Кристалічний кремнезем практично не впливає на хімізм процесів гідратації. Скловидний кремнезем приймає участь в реакціях мінералоутворення гідросилікатів кальцію, особливо в більш пізній період. Аморфний кремнезем активно взаємодіє з продуктами гідратації цементного каменю, при цьому переважно формуються гелевидні низькоосновні гідросилікати кальцію, які не надають міцності цементному каменю в межах вивчених строків твердіння.

3. Кремнеземвімісні добавки різного походження мають аналогічний вплив на процеси гідратації композиційних цементів. Найбільшу міцність, особливо в ранні строки тверднення, відмічено у цементів, які містять в своєму складі кремнезем в кристалічному і скловидному стані (на 5,2 – 7,3 МПа) і аморфізовані матеріали (на 12,1 – 14,3 МПа).

4. Цілий ряд добавок (опока і трепел, тобто породи, які мають в своєму складі гідратні форми кремнезему) не можуть бути використані в якості кремнеземвміщуючих добавок при виробництві композиційних цементів оскільки при їх введенні відбувається значне збільшення нормальної густоти цементного тіста (до 60,1 % при вмісті 50 мас.% добавки).

5. При використанні добавок зі змішаною структурою, що характеризуються наявністю скловидної та кристалічної складових, процес синтезу міцності каменю більш складним чином залежить від структури і хімічної активності добавки. На початковій стадії, для інтенсифікації процесів взаємодії продуктів гідратації клінкерних мінералів та таких добавок, необхідне утворення підвищених значень лужного середовища в системі ($\text{pH} = 8,5 - 9,0$).

6. В цілому, отримані дані однозначно свідчать про те, що форма зв'язку кремнезему в складі добавок (кристалічний, скловидний, аморфний) і пов'язана з цим хімічна активність надають закономірний вплив на процес синтезу міцності цементного каменю, що при правильному виборі індивідуальної добавки або поєднання декількох добавок дозволить підвищити ефективність їх використання при отриманні змішаних і багатокомпонентних цементів.

7. Кристалічна будова активних мінеральних добавок суттєво впливає на характер протікання процесів гідратації цементів на початкових стадіях. Отримані результати дозволяють прогнозувати підвищену реакційну здатність метакаоліна і термооброблених відвальних порід на перших етапах взаємодії з водою за творення в системі цемент-мінеральна добавка за рахунок аморфізації частини матеріалу, що підтверджується результатами ІЧ-спектроскопії.

8. В умовах заводського виробництва доведена доцільність використання термооброблених відвальних порід вуглевидобування в якості активної мінеральної добавки при виробництві композиційних цементів. Дослідження дослідної партії композиційних цементів показали, що введення термооброблених відвальних порід у кількості 20 мас.% підвищує міцність цементу у віці 7 діб майже на 35 %. м

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Сокольников В.Ю. Отходы переработки угольных отвалов – перспективная добавка при помоле цемента / В.Ю. Сокольников, В.В. Токарчук, В.А. Свідерський, С.В. Семірягін // Цемент и его применение. – 2013. – № 6. – С.70-73. (Видання входить до міжнародної наукометричної бази РИНЦ, закордонне фахове видання).

Здобувачем теоретично досліджено проблему накопичення та переробки відходів вуглевидобування в Україні, запропоновано спосіб утилізації відвальних порід, оцінено їх вплив на фізико-механічні властивості цементів.

2. Sokoltsov V. Utilization of waste rocks obtained in coal mining / V.Sokoltsov, V.Tokarchuk, V.Sviderskyi

// Journal of building materials research and development. – 2014. – № 2. – С.19-25. (Закордонне фахове видання).

Здобувачем експериментально досліджено вплив відвальних порід вуглевидобування в якості добавки при виробництві композиційних цементів.

3. Флейшер Г.Ю. Вплив азотвмісних сполук на процес помелу та фізико-механічні властивості цементу / Г.Ю. Флейшер, В.Ю. Сокольников, В.В. Токарчук, В.А. Свідерський // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2014. – № 5/10 (71). – С. 26-29. (Видання входить до міжнародних наукометричних баз Index Copernicus, РИНЦ, BASE, EBSCO, фахове видання).

Здобувачем поставлені задачі дослідження, експериментально вивчено вплив добавки на процеси тверднення композиційних цементів.

4. Сокольников В.Ю. Особливості тверднення композиційних цементів з силікатними добавками різного походження / В.Ю. Сокольников, В.А. Свідерський, В.В. Токарчук // Східно-європейський журнал передових технологій. – 2015. – № 3/11 (75). – С.9-14. (Видання входить до міжнародних наукометричних баз Index Copernicus, РИНЦ, BASE, EBSCO, Scopus, фахове видання).

Здобувачем вивчено особливості тверднення портландцементу з силікатними добавками різного походження, встановлено залежність властивостей цементів від будови силікатної складової добавок.

5. Флейшер А.Ю. Возможные пути использования промышленных и бытовых отходов в цементной отрасли / А.Ю. Флейшер, В.Ю. Сокольников, В.В. Токарчук, В.А. Свидерский // Строительные материалы и изделия. – 2015. – № 1(88). – С. 18-20. (Фахове видання)

Здобувачем досліджено вплив відвальних порід вуглевидобування на фізико-механічні властивості цементів та бетонів.

6. Сокольников В.Ю. Використання термооброблених відвальних порід вуглевидобування у виробництві цементу / В.Ю. Сокольников, В.А. Свідерський, В.В. Токарчук // Технологічний аудит та резерви виробництва. – 2015. – № 6(26). – С.55-58. (Видання входить до міжнародних наукометричних Index Copernicus, РИНЦ, EBSCO, фахове видання).

Здобувачем досліджено особливості процесів тверднення композиційних цементів з добавкою термооброблених відвальних порід, написано текст статті.

7. Sokoltsov V. Influence of silicons of different structures on the hydration of compositional cements / V.Sokoltsov, V.Tokarchuk, V.Sviderskyi // Technology audit and production reserves. – 2018. – № 6/3 (44). – P.4-8. (Видання входить до міжнародних наукометричних баз Index Copernicus, РИНЦ, EBSCO, фахове видання).

Здобувачем проведено дослідження впливу кремнезему різної структури на тверднення і властивості цементів, написано текст статті.

8. Сокольников В.Ю. Влияние состава минеральных добавок на свойства цементов / В.Ю. Сокольников, В.В. Токачук, В.А. Свидерский // Технологический аудит и резервы производства. – 2014. – № 5 (17). – С.19-22. (Видання входить до міжнародних наукометричних баз Index Copernicus, РИНЦ, EBSCO).

Здобувачем теоретично обґрунтовано та експериментально досліджено механізм впливу силікатних добавок різного складу на фізико-хімічні процеси тверднення цементу.

9. Токачук В. В. Особливості тверднення композиційних цементів з добавками різного ступеню кристалічності / В.В. Токачук, Г.Ю. Флейшер, В.Ю. Сокольников, Л.А. Нудченко // Міжнародний науковий журнал «Науковий огляд». – 2017. – № 3 (35). – С. 68-79. (Видання входить до міжнародних наукометричних баз РИНЦ, CORE, WORLDCAT, BASE).

Здобувачем проведено дослідження по впливу кристалічної будови силікатних добавок на тверднення і властивості цементів.

10. Пат. 91226 України, МПК⁷ C04B 24/06, C04B 24/12. Хімічна добавка для модифікації властивостей цементу та бетону / В.А. Свидерський, В.В. Токачук, О.І. Василькевич, В.Ю. Сокольников, Г.Ю. Флейшер. – Номер заявки: u201400810; заявл. 29.01.2014; опубл. 25.06.2014.

Здобувачем експериментально оцінено вплив добавки з продуктів переробки ПЕТ-тари на фізико-механічні властивості цементів з силікатними добавками.

11. Сокольников В.Ю. Використання відходів вуглевидобування в цементній промисловості / В.Ю. Сокольников, С.В. Семірягін, В.В. Токачук // Матеріали V1 міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали», м. Київ, березень-квітень, 2012. – Київ: НТУУ «КПІ», 2012. – С.56-57.

12. Сокольников В.Ю. Влияние stanu кремнезему на його реакційну здатність / В.Ю. Сокольников, Г.С. Шпілер // Матеріали VI міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали», м. Київ, березень-квітень, 2012. – Київ: НТУУ «КПІ», 2012. – С.64-66.

13. Сокольников В.Ю. Возможность использования отходов обогащения угледобування в цементній промисловості / В.Ю. Сокольников, Г.С. Шпілер // Матеріали IV Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, м. Київ, 4-6 квітня. 2012. – 2012. – С.218.

14. Сокольников В.Ю. Влияние термообработанных алюмосиликатных материалов на физико-механические свойства цементов / В.Ю. Сокольников, В.В. Токарчук, М.В. Штемберська // Материали VII міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали», м. Київ, березень-квітень, 2013. – Київ: НТУУ «КПІ». – С.64-65.

15. Сокольников В.Ю. Возможность использования отходов обогащения углеродных отходов в цементной промышленности / В.Ю. Сокольников, В.В. Токарчук, В.А. Свідерський, С.В. Семірягін // Материали Міжнародної науково-технічної конференції «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів», Дніпропетровськ, 8-9 жовтня 2013. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2013. – С.112-113.

16. Сокольников В.Ю. Влияние разных силикатовмещающих добавок на свойства цементов / В.Ю. Сокольников, В.А. Свідерський, В.В. Токарчук // Материали VIII міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали», м. Київ, березень-квітень, 2014. – Київ: НТУУ «КПІ», 2014. – С.45-49.

17. Сокольников В.Ю., Токарчук В.В. Влияние кристаллической структуры кремнезема на физико-механические свойства цементов // Сборник научных трудов XXXII Международной научной конференции «Актуальные научные исследования в современном мире», м. Переяслав-Хмельницький, 26-27 грудня 2017. – С.186-191.

АНОТАЦІЯ

Сокольников В.Ю. Композиційні цементы с силикатными добавками різної структури. – На правах рукопису

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. - Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» МОН України, Київ, 2019.

Дисертація присвячена вивченню впливу силикатовміщуючих добавок різного ступеню кристалічності на фізико-механічні властивості композиційних цементів.

На модельних системах вивчено властивості цементів з добавками кристалічного, аморфного і скловидного кремнезему.

Порівняльний аналіз впливу природних і техногенних добавок на властивості композиційних цементів дозволив зробити висновок, що активні мінеральні добавки, в залежності від своєї кристалічної будови, мають різний вплив на основні характеристики цементів: на початку процесу тверднення більш позитивно на міцність впливають матеріали, які мають в своєму складі кристалічну складову та аморфізовані оксиди кремнію і алюмінію. В більш пізні строки їх вплив поступово зменшується і показники міцності цементів з різними добавками зближуються.

Результати наукових досліджень апробовано у виробничих умовах.

Ключові слова: силікатовміщуючі добавки, структура, термоактивація, композиційний цемент, гідратація, властивості

АННОТАЦИЯ

Сокольников В.Ю. Композиционные цементы с силикатными добавками разной структуры. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. - Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского» МОН Украины, Киев, 2019.

Диссертация посвящена изучению влияния силикатосодержащих добавок разной степени кристалличности на физико-механические свойства композиционных цементов.

На модельных системах изучены свойства цементов с добавками кристаллического, аморфного и стекловидного кремнезема.

Сравнительный анализ влияния природных и техногенных добавок на свойства композиционных цементов позволил сделать вывод, что активные минеральные добавки, в зависимости от своей кристаллической структуры, имеют разное влияние на основные характеристики цементов: в начале процесса твердения более позитивно на прочность влияют материалы, которые имеют в своем составе кристаллическую составляющую и аморфизированные соединения кремния и алюминия. В более поздние сроки их влияние постепенно уменьшается и показатели прочности цементов с разными добавками сближаются.

Результаты научных исследований апробированы в производственных условиях.

Ключевые слова: силикатосодержащие добавки, структура, термоактивация, композиционный цемент, гидратация, свойства.

ABSTRACT

Sokoltssov V.Yu. Composite cements with siliceous admixtures of various structures. – Manuscript.

Candidate thesis in Engineering Science according to specialization 05.17.11 – technology of refractory non-metallic materials. – National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute» Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2019.

Candidate thesis is dedicated to the investigation of the influence of siliceous admixtures of various structures (from amorphous to crystalline) on the physical and mechanical properties of the composite cements recommended for general purposes. It is determined that the typical siliceous admixtures have different structure and origin, and are silicon dioxides: hydrated (amorphous), vitreous and crystalline.

Different influence of the admixtures of crystalline, vitreous and amorphous silicon dioxide (model systems) on the strength values of the cement stone is studied, in particular, strength of the samples containing amorphous silicon dioxide is significantly lower in comparison with the samples containing crystalline and vitreous one, especially regarding the early strength (for example, for the samples with 10 wt % of the admixture 1-day strength is 46.0 and 20.5 wt % lower, respectively, 3-day strength is 22.9 and 13.8 wt % lower, respectively, and 28-day strength is 3.4 and 5.6 wt % lower, respectively). However, increasing of the admixtures content leads to increasing of the difference between strength values. It could be related to, firstly, mechanical reinforcement of the system because of adding solid particles of the crystalline silicon dioxide, secondly, absorption of the water by amorphous silicon dioxide and respective decrease of the cement hydration rate, thirdly, various chemical activity of the admixtures, which changes the phase composition of the hydration products.

Physical and chemical processes, which occur during hydration of the cements, are studied via X-ray diffraction and differential thermal analysis. The cement samples contain 50 wt % of the admixture and harden under normal conditions for 1, 3 and 28 days. Crystalline silicon dioxide has no substantial influence on the chemical processes of the cement hardening (DTA), also no notable interaction between grains of silicon dioxide and hydration products is observed (XRDA). Vitreous silicon dioxide participates in the reactions of the formation of calcium hydrosilicate minerals, especially in the later ages. Amorphous silicon dioxide energetically interacts with the hydration products of the cement stone (DTA, XRDA) and forms preferably gel-like low-basic calcium hydrosilicates, which do not contribute to the cement strength during the investigated ages of hardening.

Based on the data of the evaluation of the model systems influence on the physical and mechanical properties of the composite cements natural and technogenic admixtures were chosen, namely, hydrated silicon dioxide (gaize, tripoli), vitreous (fly ash), silicates of mixed crystalline and vitreous structure (granulated blast furnace slag, basalt) and amorphous structure (metakaolin, heat-treated mining waste tailings).

It is asserted that the admixtures with crystalline (basalt) and amorphous (metakaolin and heat-treated mining waste tailings) silicon dioxide and aluminium oxide have greater positive influence on the early strength of the cements. At a later stage the influence decreases and the strength of the cements with different admixtures is equating monotonically. That is especially important for the production of the composite cements. It is well known that the early strength of such cements is lower. That is why the utilization of, for example, granulated blast furnace slag and heat-treated mining waste tailings at the same time leads to the strength increasing.

It is asserted that a huge range of the admixtures can not be utilized during the composite cements production since adding of them to the cement composition causes significant increase of water of consistency (for example, admixtures containing hydrated silicon dioxide). This definitely leads to the significant deterioration of the cement stone strength.

The influence of the temperature of heat treatment of the mining waste tailings on the cement properties was studied. The structure of this admixture in the temperature range from 700 to 900 °C was studied via IR-spectroscopy. It is asserted that during heat treatment up to 900 °C minerals containing in the waste tailings gradually lost their crystallinity, the order of the silicon-oxygen tetrahedrons lowers, low-temperature modification of silicon dioxide converses into high-temperature, bonds Si–O–Al in the aluminosilicates diminish and partially decay.

It is proved that regardless the temperature of the heat treatment of the tailings increasing of the admixture content in the cement paste leads to increasing of water of consistency (8-16 %). Samples containing waste tailings heated up to 800 °C have the highest values of increment of water of consistency (16 %). The most interesting is that the value of cement paste water of consistency decreases when adding waste tailings heated up to 900 °C (12 %). It could be a sigh that some changes both of the admixture activity and its structure occur during heating.

2 t of the mining waste tailings were heated in the rotary kiln at 800 °C on the cement plant ТОВ «Фірма Елавус ЛТД» (Kharkiv). The heated product was grinded using the equipment of ТОВ ВКФ «Стройбізнес» (Kirovsk).

It is observed that the strength of the cements with the mixed admixture containing both granulated blast furnace slag and mining waste tailings is higher in comparison with the cements with slag alone. Replacing of 20 wt % of the slag with the heat-treated waste tailings leads to 35% increase of the 7-day strength in comparison to the control binder. At the later age the difference decreases but still strength of the cements with the mining waste tailings is higher than the control one.

Key words: siliceous admixtures, thermally activated process, structure, blended cement, hydration, properties