

**ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ БУДІВЕЛЬНИХ ВИРОБІВ З ВИКОРИСТАННЯМ СУЛЬФАТНО ШЛАКОВИХ В'ЯЖУЧИХ КОМПОНЕНТІВ**

**FEATURES OF FORMING CONSTRUCTION PRODUCTS USING SULFATE SLAG BINDING COMPONENTS**

**Назаренко О.М.** к.т.н., доц., ORCID: 0000-0003-3738-1129, Березовська А.О., асп. ORCID: 0009-0004-5503-5283, Токмарева-Патлахова В.В., ст.гр. БАДз 115 м ORCID: 0000-0001-8910-2641, Ніконенко І.М. ст. гр БАД 115м, ORCID: 0009-0000-6905-1680. (Національний університет «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя)

**Nazarenko O.M.** cand tech science, associate professor ORCID: 0000-0003-3738-1129, **Berezovska A.O.**, post graduate student ORCID: 0009-0004-5503-5283, **Tokmareva-Patlahova V.V.**, st.gr. **BADz 115 m** ORCID: 0000-0001-8910-2641, **Nikonenko I.M.** st. gr **BAD 115m**, ORCID: 0009-0000-6905-1680. (National Uiversity Zaporizhzhya Politechnic, Zaporizhzhya)

**Наявність сировинних матеріалів в окремих регіонах дозволяє прискорити темпи будівництва багатопверхових будинків та окремо взятих таунхаусів. Відсутність закладів корисних копалин та будівельних матеріалів дає поштовх для розробки нових конструкційних матеріалів. Сульфатно-шлакові в'язучі (СШВ) є одним із видів в'язучих, що відрізняються низькими викидами CO<sub>2</sub> при виробництві. Основною сировиною для них є доменний гранульований шлак (75...85%), для активації твердіння шлаку використовується гіпс або ангідрит (сульфатний активатор) у кількості 10-20 %, а також до 2 % оксиду кальцію або 5 % портландцементу (лужний активатор). В результаті взаємодії зазначених компонентів утворюється камінь, що складається переважно з етtringіту та гідросилікатів кальцію. Додатковою перевагою СШВ є можливість використання як сульфатного компонента фосфоангидритових в'язучих (ФВВ), отриманих випалом фосфогіпсу (ФГ) - одного з найбільш великотоннажних відходів виробництва ортофосфорної кислоти і добрива з фосфатних порід, щорічні об'єми якого обчислюються сотнями млн т по всьому світу. Відмінності у властивостях фосфогіпсів різних промислових підприємств, які визначаються видом фосфатної породи та технологічним режимом її обробки, що впливатиме на процеси структуроутворення СШВ.**

**У зв'язку з цим розробка раціональних складів сульфатно-шлакових в'язучих і товарної продукції на їх основі, з урахуванням генетично**

зумовлених структурно-морфологічних і речових характеристик фосфогіпсів і отриманих з них ФАВ, є актуальною задачею, вирішення якої дозволить підвищити відсоток утилізації ФГ, знизити екологічний пресинг і розширити мінерально-мінеральну промисловість.

The availability of raw materials in certain regions allows to accelerate the pace of construction of multi-storey buildings and individual townhouses. The absence of mineral and building materials facilities gives impetus to the development of new structural materials. Sulfate-slag binders (SSB) are one of the types of binders that are characterized by low CO<sub>2</sub> emissions during production. The main raw material for them is blast furnace granulated slag (75...85%), gypsum or anhydrite (sulfate activator) is used to activate the hardening of the slag in an amount of 10-20%, as well as up to 2% calcium oxide or 5% Portland cement (alkali activator). As a result of the interaction of these components, a stone is formed, consisting mainly of ettringite and calcium hydrosilicates. An additional advantage of SSV is the possibility of using as a sulfate component of phosphoanhydrite binders (PAB), obtained by calcination of phosphogypsum (PG) - one of the most large-tonnage wastes of the production of orthophosphoric acid and fertilizer from phosphate rocks, the annual volumes of which are estimated at hundreds of millions of tons worldwide. Differences in the properties of phosphogypsums of different industrial enterprises, which are determined by the type of phosphate rock and the technological mode of its processing, which will affect the processes of structure formation of SSV.

In this regard, the development of rational compositions of sulfate-slag binders and commercial products based on them, taking into account the genetically determined structural-morphological and physical characteristics of phosphogypsums and PAB obtained from them, is an urgent task, the solution of which will allow increasing the percentage of utilization of PG, reducing environmental pressure and expanding the mineral industry.

**Ключові слова:** товарна продукція, залишки, морозостійкість, міцність, шлакові вяжучі, дослідження.

commercial products, residues, frost resistance, strength, slag binders, research.

**Вступ.** Сульфатно-шлакові вяжучі (СШВ) є одним із видів вяжучих, що відрізняються низькими викидами CO<sub>2</sub> при виробництві. Вироби з гіпсу (гіпсокартон, блоки, штукатурка та ін.) широко потрібні на ринку будівельних матеріалів, що обумовлено простотою їх виготовлення, а також гарними фізико-механічними властивостями (вогнестійкість, низька звуко- і теплопровідність, легка вага та ін.) [1]. Також виробництво гіпсових вяжучих, у порівнянні з портландцементом, здійснюється при нижчих енергетичних витратах і не супроводжується викидами шкідливих домішок та CO<sub>2</sub> у навколишнє середовище [2,3].

В основному для виробництва гіпсових в'язучих використовується природний гіпсовий камінь, проте в країнах, де родовища природного гіпсу обмежені, в якості альтернативного джерела для виробництва гіпсових в'язучих використовуються гіпсовміщуючі відходи різних промислових підприємств, такі як: фосфогіпс, цитрогіпс, відходи керамічного виробництва.

Основною сировиною для них є доменний гранульований шлак (75...85%), для активації твердіння шлаку використовується гіпс або ангідрит (сульфатний активатор) у кількості 10-20 %, а також до 2 % оксиду кальцію або 5 % портландцементу (лужний активатор).

У зв'язку з цим розробка раціональних складів сульфатно-шлакових в'язучих і товарної продукції на їх основі, з урахуванням генетично зумовлених структурно-морфологічних і речових характеристик фосфогіпсів і отриманих з них ФАВ, є актуальною задачею, вирішення якої дозволить підвищити відсоток утилізації ФГ, знизити екологічний пресинг і розширити мінерально-мінеральну промисловість.

**Аналіз літературних джерел** показав, що виробництво високоміцного гіпсового в'язучого  $\alpha$ -модифікації здійснюється шляхом синтезу в сольових розчинах ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) при температурах від 80 до 98°C, для прискорення і забезпечення синтезу кристалів необхідної морфології використовуються різні модифікатори (малеїнова кислота, L- аспарагінова кислота, цитрат натрію, сукцинат натрію).

**Задача дослідження.** Сутність технологічного процесу полягає в наступному: розчин солей і модифікатора попередньо нагрівається на паровій бані, після чого до нього додається задана кількість фосфогіпсу і температура суспензії доводиться до заданого значення (80-98 °C), після чого здійснюється перемішування суспензії з заданою швидкістю, протікає реакція дегідратації та фільтрація. Отриманий осад тричі промивається окропом і обробляється чистим етанолом, після чого відправляється на сушіння в шафу.

В'язуче, отримане даним способом, має межу міцності на вигин 1,5-10,7 МПа та межу міцності при стисканні 6-38,3 МПа. Крім використання модифікаторів, підвищити якість кінцевого продукту дозволяє попереднє видалення з фосфогіпсу домішок різними методами.

Незважаючи на високі фізико-механічні характеристики отриманого даним способом в'язучого, має недоліки: потреба у великій кількості хімічних реагентів і, як наслідок, утворення вторинних відходів, необхідність у спеціальному устаткуванні, а також жорсткий контроль на всіх стадіях процесу, що робить його вкрай складним для виконання в умовах реального виробництва.

Випалення при температурі до 120–200 °C є основним способом отримання гіпсових в'язучих  $\beta$ -модифікації, що відрізняється підвищеною водопотребою і невисокою міцністю 8–10 МПа. Використання різних пластифікаторів дозволяє знизити кількість води замішування та підвищити міцність до 29 МПа. Також часто потрібне використання добавок, що регулюють

(сповільнювати) терміни схоплювання. Підвищити якість кінцевого продукту можна за допомогою попереднього промивання фосфогіпсу та його помелу після випалу або попереднього пресування при підвищеному тиску.

На відміну від методу сольових розчинів, який вивчався тільки в Китаї, випал, як спосіб отримання в'язучих з фосфогіпсу, має ширшу географію вивчення країн (Україна, Китай, Бразилія, Литва, США).

**Ангідритові в'язучі.** Відноситься ангідритове в'язуче (або цемент) і високовипалювальний гіпс (естріх -гіпс). Даний вид в'язучого є гідравлічним і набирає міцність протягом 28 діб. Ангідритовий цемент отримують шляхом помелу з активаторами твердіння природного ангідриту або обпаленого при температурі 600–700 °С дигідрату. Естріх -гіпс – шляхом випалу при температурі 800–1000 °С дигідрату та його наступного помелу, при цьому активатор твердіння (СаО) у кількості 2–3 % утворюється у процесі випалу при розкладанні сульфату та карбонату кальцію.

**Алюмосилікатний компонент.** Основним компонентом сульфатно-шлакового в'язучого є шлак, його частка у суміші становить до 85 % по масі. Найчастіше для виробництва СШВ використовується доменний гранульований шлак (ДГШ). При цьому велике значення має хімічний склад шлаку, який значно впливає на характеристики міцності кінцевого продукту. Так СШВ на основі шлаку з високим вмістом  $Al_2O_3$  і СаО відрізняється швидкою реакційною здатністю та вищими показниками міцності на стиск.

В даний час розглядається можливість часткової або повної заміни ДГШ іншими видами шлаків: фосфатний шлак, киснево-конвертерний шлак, феронікелевий шлак.

Також в якості алюмосилікатної сировини розглядається вулканічна пемза. СШВ на основі високоглиноземистого доменного гранульованого шлаку відрізняються найбільшими показниками межі міцності при стисканні, проте часткова або повна його заміна на інші види сировини дозволить суттєво розширити сировинну базу для виробництва сульфатно-шлакового в'язучого, знизити його собівартість, енергоємність та логістичні.

Крім хімічного складу, великий вплив на властивості СШВ має дисперсність алюмосилікатного компонента. Зростання питомої поверхні алюмосилікатного компонента підвищує його реакційну здатність, що позитивно сказується на міцності СШВ як на ранніх, так і на пізніх термінах твердіння.

**Сульфатний компонент.** В основному для виробництва СШВ сульфатний компонент використовується у виді сульфату дигідрату кальцію, ангідриту і рідше у виді напівгідрату. Якщо спочатку використовувалася природна сировина, що містить гіпсовміщуючу сировину, то зараз все більше досліджень направлено на пошук можливості використання як джерела сульфату кальцію гіпсовміщуючі відходи промисловості, зокрема фосфогіпсу, як одного з великотоннажних у світі. При цьому розглядалося використання

фосфогіпсу як у формі дигідрату сульфату кальцію, так і у формах напівгідрату та ангідриту.

Раніше вчені показали, що СШВ, отриманий з використанням термообробленого фосфогіпсу, має більш високі фізико-механічні характеристики по відношенню до СШВ, виготовленого з використанням дигідрату. При цьому температура та тривалість термообробки також відображається на властивостях СШВ. Найкращі показники міцності на ранній (3 доби - 20,3 МПа) та пізній стадіях (90 діб - 53,9 МПа) були досягнуті при використанні ФГ, термообробленого при температурі 600 °С протягом 2 годин. Найбільш коротким початком (55 хв) і кінцем (325 хв) схоплювання мав СШВ, отриманий при використанні ФГ, термообробленого при температурі 350 °С протягом 2 годин.

Переваги використання напівгідрату, крім коротких термінів схоплювання, можна відзначити менші енергетичні витрати на його отримання шляхом випалу порівняно з ангідритом.

Використання фосфогіпсу сприяє утворенню етtringіту на пізніших термінах твердіння, що при його оптимальному вмісті забезпечує формування більш щільної структури композиту по відношенню до СШВ, виготовленого з використанням природної гіпсової сировини. Однак необхідно відзначити, що фосфогіпс, будучи відходом виробництва, відрізняється не лише непостійним хімічним складом, а й містить велику кількість домішок, які можуть суттєво впливати на процес гідратації СШВ. Так, у ряді досліджень було встановлено, що розчинний фосфор може налипати на поверхню частинок СШВ, тим самим уповільнюючи його гідратацію.

При випалюванні фосфогіпсу шкідливі домішки видаляються і використання його у виді ангідриту та напівгідрату не впливає на процес гідратації. У той же час використання ФГ у виді дигідрату вимагатиме додаткових досліджень щодо встановлення впливу домішок на процеси гідратації СШВ та розробки заходів щодо нейтралізації їхнього негативного впливу. Наприклад, у роботі показано, що нейтралізація ФГ 4% розчином вапна позитивно позначається на фізико-механічних характеристиках СШВ, а також сприяє прискоренню початку гідратації.

Лужний активатор. Основним активатором, який використовується для виробництва СШВ є портландцементний клінкер або товарний портландцемент [2, 4].

Також відомі дослідження із застосування негашеного та гашеного вапна та його дрібних залишків, а також клінкеру високобілітового сульфоалюмінатного цементу. Крім того, в якості лужного активатора розглядалися деякі техногенні продукти, що містять у своєму складі велику кількість СаО: тверді залишки содового виробництва, сталевий шлак і карбідний шлак [7], а також промислового процесу обробки бокситу для постачання оксиду алюмінію як сировини для електролізу алюмінію) у поєднанні з гідроксидом кальцію.



Велике значення має кількість лужного[8] активатора у системі. Зокрема, його надмірна кількість може призвести до розтріскування цементного каменю за рахунок інтенсивного утворення етtringіту. При використанні низькоактивних шлаків для інтенсифікації процесів гідратації[9] рекомендується застосовувати сильніші активатори, оскільки вони підвищують рН порового розчину[10] і таким чином сприяють його більш активному розчиненню.

Для трьох обраних раціональних складів сульфатно-шлакових в'язучих – СШВВ15/7, СШВНП15/7, НСШВНП40, були проведені дослідження щодо визначення їх активності на зразках (40×40×160 мм), виготовлених з розчину нормальної консистенції при співвідношенні компонентів 1:3 в'язуче: поліфракційний пісок (ДСТУ). Зразки зберігались в камері нормального твердіння (к.н.т.) впродовж 28 діб (20±2 °С та вологість 95±1%). З метою розгляду можливості прискорення процесів твердіння сульфатно-шлакових в'язучих була заформована додаткова[11] серія зразків, яка тверділа впродовж 28 діб на водяній бані (в.б.) за підтримки температури 40± 1 °С та вологості 100%. Аналіз отриманих результатів показав, що досліджувані в'язучі є водостійкими, відрізняються низькими значеннями водопоглинання та високими значеннями коефіцієнта розм'якшення. При цьому значення коефіцієнта розм'якшення СШВВ15/7 більше 1 дає підставу вважати, що занурення у воду активує процеси структуроутворення за рахунок присутності в системі деякого резерву компонентів, що не вступили в реакцію.

Таблиця 1

Водопоглинання та коефіцієнт розм'якшення сульфатно-шлакових в'язучих залежно від складу

Контрольований параметр	Вид в'язучого		
	СШВ <sub>В</sub> <sup>15/7</sup>	СШВ <sub>НП</sub> <sup>15/7</sup>	НСШВ <sub>НП</sub> <sup>40</sup>
Водопоглинення по масі, %	6,9	7,7	8,0
Коефіцієнт розм'якшення	1,01	0,99	0,98

Тоді можна зробити висновок, що умови підвищеної вологості є оптимальними умовами для твердіння СШВ незалежно від їх складу

## Висновки

1. Визначені основні закономірності впливу хіміко-технологічних факторів, а саме: вміст портландцементу, вид ФГ, температура отримання ФАВ та його вміст, на рН середовища СШВ безпосередньо після замішування, водопотребу, середню щільність і межу міцності при стисканні у віці 2, 7, 28 і 90 діб.

2. Розроблені раціональні, з позиції співвідношення енергетичних витрат і фізико-механічних властивостей СШВ, що досягаються, є отримання ФАВ

випалом при температурі 800°C, що забезпечує ущільнення поверхні частинок ФАВ при мінімізації водопотреби, без зниження активності і міцності.

3. Досліджено, що при складі сульфатно-шлакових в'язучих, виготовлених з використанням ФАВ з високим рН (11,9-12,4), активація ДГШ забезпечується переважно за рахунок сульфатного компонента, що суттєво уповільнює процеси структуроутворення.

1. Каракузов Є.К., Соха В.Г., Остапченко Т.Є. Матеріали і технології в сучасному будівництві. - Київ: Вища освіта, 2015. - 495 с

2. Дядін, Д. В. (2017). Гідрохімічні показники моніторингу підземних і поверхневих вод на об'єктах нафтогазовидобувної інфраструктури. *Екогеофорум-2017. Актуальні проблеми та інновації*, 66-67.

3. Назаренко, О. М. (2014). Економічна оцінка природоохоронних інвестиційних рішень Запорізького регіону. *Ecological Safety and Balanced Use of Resources*, 28-35.

4. Ригас, Т. Є., Харламова, О. В., Безденєжних, Л. А., & Шмандій, В. М. (2016). Моніторинг станів екологічної небезпеки, що формується у техногенно навантаженому комплексі. *Вісник Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського*, 5(2), 83-88

5. Chushkina, I., Napich, H., Matukhno, O., Pavlychenko, A., Kovalenko, V., & Sherstiuk, Y. (2024). Loss of small rivers across the steppe: climate change or the hand of man. Case study of the Chaplynka river. *International Journal of Environmental Studies*, 1-15.

6. Алексеенко А.Е., Мурашко Л.Д., Николаенко В.Г.(1989) Влияние режима тепловлажностной обработки на свойства шлакощелочного мелкозернистого бетона. // *Строительные материалы и конструкции*. - №9.- с.27-28.

7. Карвацька Ж.К., Карвацький Д.В. Будівельні конструкції. -Видання 2- е, перероблене й доповнене.- Чернівці: Прут, 2008. -516 с.

8. Кінаш Р.І., Гладишев Д.Г. Архітектурні конструкції виробничих будівель. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2015. -287 с.

9. Березовська А.О. (2024). Актуальні проблеми відведення земельних ділянок для будівництва промислових об'єктів. Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди, 409-416.

10. Березовська А.О. (2023) // Моделювання морозостійкості композиції легкого карбонатно шлакового бетону // С.М.Боровіков, О.М. Назаренко, В.І.Залевський, О.О.Ліфаненков, В.Я.Гарбар. *НУВГП, Рівне, 44 вип. С.3-11*.

11. Назаренко О.М. (2022) // Актуалізація розробки технологічного процесу використання техногенних відходів в будівельному виробництві // С.І.Ломовацький, А.О.Березовська, О.С.Іщенко, М.В.Кулік, Н.С.Сторчай. *НУВГП, Рівне, 44 вип. С.68-76*.