**КОМПЛЕКСНА АКТИВІЗАЦІЯ МАЛОКЛІНКЕРНОГО
ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ**

**COMPLEX ACTIVATION OF LOW CLINKER SLAG PORTLAND
CEMENT**

**Дворкін Л.Й., д.т.н., професор, Степасюк Ю.О., к.т.н., ст. викладач,
Семчишин Д.С., студент (Національний університет водного господарства
та природокористування, м. Рівне)**

**Dvorkin L.J., doctor of technical sciences, professor, Stepasyuk Y.O.,
candidate of technical sciences, senior teacher, Semchyshyn D.S., student
(National University of Water Management and Nature Resources Use, Rivne)**

**В статті наведені результати досліджень шлакопортландцементу зі
вмістом клінкеру 5-19 %. Визначені оптимальні склади і параметри
виробництва та запропоновані способи активізації для отримання
шлакопортландцементу з активністю до 50 МПа.**

Low clinker cements filled with industrial waste have a number of positive features. They are characterized by low cost, their production is less energy-intensive, allows us to dispose of accumulated waste, to reduce harmful emissions into the atmosphere. However, such cements are not yet very popular among manufacturers, mainly because of relatively low activity. It is known that in order to increase the activity of slag portland cement, especially with the maximum amount of slag and, therefore, the minimum - clinker, it is important to establish the optimal content of the sulfate component, the fineness of grinding components of the cement and the choice of the appropriate modifier. A positive effect is achieved when adding slag cements to the addition of plasticizers and hardening activators during the milling process. The research, the results of which are set forth in the article, showed the possibility of obtaining low clinker slag portland cement with activity of more than 50 MPa using two-component additive modifiers: superplasticizer SP-1 and activator of hardening of sodium silicon fluoride (Na_2SiF_6). The clinker content in the binder is less than 20%. However, the main disadvantage of this binder is the low pH of concrete and solutions made on its basis, which greatly reduces the area of its application. In order to eliminate this disadvantage, a complex sulfate-fluoride-alkaline activation of low clinker slag portland cement was proposed, by adding calcium hydroxide to the binder system.

Ключові слова:

Енергозбереження, шлакопортландцемент, клінкер, фосфогіпс, добавки-активатори.

Energy resistant, slag Portland cement, clinker, phosphogypsum, activators additives.

Вступ. Однією з тенденцій сучасного розвитку будівельної промисловості та будівництва є їх перехід на енергоресурсозберігаючі технології виробництва будівельних матеріалів. До найбільш енергоємних галузей промисловості відноситься виробництво портландцементу внаслідок високих затрат палива на отримання напівфабрикату - портландцементного клінкеру. Основним шляхом зниження вмісту клінкеру в складі цементу є збільшення вмісту активних мінеральних добавок і зокрема доменного гранульованого шлаку. На шлакопортландцемент припадає близько 20 % всього світового виробництва цементу.

В європейських нормах EN 197-1 передбачена можливість виробництва малоклінкерного шлакопортландцементу "СЕМ III/C" з вмістом портландцементного клінкеру 5-19%. Малоклінкерний шлакопортландцемент (МШПЦ) рекомендують застосовувати, у першу чергу, для конструкцій, які повинні володіти підвищеною сульфатостійкістю, стійкістю до корозії вилуговування, а також масивних конструкцій так як дане в'язуче є низькоекзотермічним.

Активність ШПЦ формується за рахунок активності клінкерної складової, а також гідравлічної активності шлаків, що проявляється при взаємодії шлаків з продуктами гідратації клінкеру. Для досягнення підвищеної активності ШПЦ бажано застосовувати аліто-алюмінатні клінкери ($C_3A + C_3S = 65-75\%$) і забезпечення підвищеної питомої поверхні цементу.

Для підвищення активності ШПЦ, особливо з максимальним вмістом шлаку велике значення має встановлення оптимального вмісту сульфатного компонента. Позитивний ефект досягається при введенні в процесі помелу шлакових цементів добавок пластифікаторів і прискорювачів твердіння.

Перспективним напрямком підвищення активності МШПЦ є активізація шлакового компонента шляхом введенням в процесі помелу цементу відповідних добавок. В статті наведені експериментальні дані, що свідчать про ефективність комплексної сульфатно-лужної і сульфатно-лужно-фторидної активізації шлаків при отриманні МШПЦ та його застосуванні.

Аналіз останніх досліджень. Розвиток сучасних будівельних технологій у всіх технічно розвинених країнах направлений на розробку ефективних матеріалів, використання яких є економічно доцільним, дозволяє скоротити енергетичні затрати та витрату сировинних ресурсів [1]. В бетоні на долю цементу припадає, як правило, 50-70% енергоємності. Тому проблема зниження енергоємності виробництва цементу – це одне з головних завдань цементної промисловості [2].

Згідно основних принципів концепції сталого розвитку в будівництві одним з перспективних напрямків вирішення проблеми економії паливно-енергетичних ресурсів при одержанні цементів є розробка ресурсо- та енергозберігаючих технологій, що базуються на комплексному використанні мінеральної сировини з широким впровадженням у виробництво відходів промисловості (енергетичне використання горючих відходів як технологічного палива при випалі портландцементного клінкеру і застосування відходів промисловості як мінеральних добавок для малоенергомісних цементів) [1;3; 4].

У шлакопортландцементі практично повністю використовуються специфічні в'язучі властивості основних компонентів [5]. Як показують дослідження, в доменних шлаках як в кристалічній, так і в склоподібній фазі є складові, здатні при роздільному або спільному впливі на них механічних, хімічних і теплових факторів до взаємодії з водою та гідравлічному твердненню, яке обумовлено утворенням нових нерозчинних у воді речовин [6].

Взаємодія з водою доменних гранульованих шлаків являє собою складний комплекс процесів, що включають адсорбцію, іонний обмін, гідратацію, гідроліз, вилугування та ін., в результаті яких відбувається деструкція вихідної речовини і виникнення нових фаз. Інтенсивність процесів твердіння, структура і склад новоутворень залежать від умов твердіння і виду використаного активізатора шлаку. Для підвищення активності шлакових в'язучих використовують лужну та сульфатну активізацію [7-10]. Для ДГШ за даними [11] можлива також і кислотна активізація шлаків.

В присутності іонів Ca^{2+} і SO_4^{2-} прискорюється гідратація як кристалічної, так і скловидної фаз ДГШ. Причому при твердінні в нормальних умовах необхідною є присутність обох іонів, а в умовах теплової обробки достатньо наявності надлишкового Ca^{2+} [7]. За кімнатної температури в присутності іонів Ca^{2+} і SO_4^{2-} досить активно гідратуються геленіт і окерманіт, інші шлакові мінерали потребують гідротермальної обробки.

У присутності іонів SO_4^{2-} (і також Ca^{2+}) в твердуючій системі ДГШ-вода, утворюються кристали гідросульфоалюмінатів кальцію, які унеможливають утворення водонепроникних оболонок з гідроксидів алюмінію і силіцію на частинках скла, а у випадку раннього утворення таких оболонок, сприяють їх руйнуванню. При цьому інтенсифікується і іонний обмін в поверхневому шарі частинок, що викликає деформацію структури скла. В розчині у присутності SO_4^{2-} утворюються голкоподібні кристали кальцію гідросульфоалюмінату [7], що сприяють зміцненню твердіючої маси. Одночасно відбувається і утворення низькоосновних гідросилікатів кальцію.

Слід відмітити, що при подвійній активації шлаків гідроксидом кальцію і сульфатним компонентом, поряд з позитивними сторонами, при певних умовах, і зокрема при підвищеній концентрації останнього, можуть відбуватись і деструктивні процеси – уповільнення твердіння і навіть падіння

міцності. Це пов'язано з тим, що в системі $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при певних умовах можливі процеси перекристалізації, що пов'язані з утворенням сполук, які викликають збільшення об'єму твердої фази у вже затверділій системі каменя в'язучого і бетону, яке призводить до концентрації локальних напружень, зниження міцності і навіть руйнування. Тому необхідно враховувати оптимальне кількісне співвідношення використаних активізаторів.

У літературі є багато відомостей про вплив тонкості помелу шлакопортландцементу на показники міцності при стиску. Констатується зростання міцності, в залежності від типу і складу шлаку, в початкові або наступні періоди твердіння. При роздільному способі подрібнення в цементах, що містять 50 і 60% шлаку, було виявлено, що міцність в ранньому віці визначається тонкістю помелу клінкеру, в більш пізньому - гранульованого шлаку. Збільшення вмісту шлаку до 75% показало, що ступінь подрібнення клінкеру не суттєво впливає на наростання міцності, а провідну роль відіграє шлак, гідравлічні властивості якого багато в чому залежать від тонкості помелу [12]. Збільшення цього показника дозволяє отримувати шлакопортландцемент з дуже високими характеристиками міцності.

Таким чином, незважаючи на широке вивчення властивостей шлакових в'язучих технологія малоклінкерного шлакопортландцементу є досить цікавою темою, яка заслуговує на подальше більш глибоке вивчення.

Мета роботи і постановка експерименту. Метою даної роботи було пошук шляхів активізації малоклінкерного шлакопортландцементу (МШПЦ), які б забезпечували отримання в'язучого високої якості з низьким вмістом клінкеру.

Для досягнення поставленої мети була реалізована експериментальна програма, що включає дві серії експериментів. Перша серія була направлена на вивчення комплексного впливу на міцність МШПЦ вмісту клінкеру, активізаторів твердіння, питомої поверхні і суперпластифікатора.

Друга серія була направлена на встановлення оптимального компонентного складу МШПЦ з підвищеною активністю, виготовленого на основі клінкеру, доменного гранульованого шлаку та добавок активізаторів.

Вихідні матеріали. Для виготовлення МШПЦ при виконанні досліджень були використані: доменний гранульований шлак, який можна віднести до основних шлаків ($M_o=1,09$), портландцементний клінкер ($C_3S=57,1\%$, $C_2S=21,27\%$, $C_3A=6,87\%$, $C_4AF=12,19\%$), який за мінералогічним складом можна віднести до типових середньоалюмінатних клінкерів що випускаються цементними заводами. В якості сульфатного компоненту ШПЦ застосовували фосфогіпс-дигідрат (ФГ). Хімічний склад вихідних матеріалів матеріалів наведений в табл.1.

Для приготування цементно піщаного розчину 1:3 за масою (одна частина цементу три частини піску) було використано стандартний пісок, який за

гранулометричним складом відповідає вимогам EN 196-1. Для зниження водопотреби розчинів і, відповідно, збільшення їхньої міцності при проведенні експериментальних досліджень було використано добавку суперпластифікатор нафталін-формальдегідного типу СП-1.

Таблиця 1

Хімічний склад вихідних матеріалів

Вид матеріалів	Вміст оксидів, мас. %							
	SO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	MnO	P ₂ O ₅
Доменний гранульований шлак	39,52	6,49	0,12	47,13	3,10	1,74	1,15	-
Фосфогіпс	-	0,36	0,15	38,4	0,003	59,7	-	0,67
Клінкер	22,47	5,26	4,07	66,18	0,64	0,46	0,29	-

Результати досліджень. Основні дослідження були виконані із застосуванням математичного планування експерименту. Для цього був реалізований трьохрівневий п'ятифакторний план На-5[13], умови планування якого наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Умови планування експерименту

№	Фактори		Рівні варіювання			Інтервал варіювання
	Натуральні	Кодовані	-1	0	+1	
1	Вміст клінкеру, %	X ₁	5	12	19	7
2	Вміст фосфогіпсу в перерахунку на SO ₃ , %	X ₂	3,03	4,5	5,97	1,47
3	Питома поверхня в'язучого, м ² /кг	X ₃	350	450	550	100
4	Вміст активатора твердіння (Na ₂ SiF ₆), %	X ₄	0	2	4	2
5	Вміст суперпластифікатора СП-1, %	X ₅	0	0,5	1	0,5

У ході досліджень в кожній точці плану виготовляли цементно-піщаний розчин складу в'язуче : пісок 1 : 3, визначали водо-цементне відношення для досягнення розпливу конуса розчину на струшуючому столику не менше 106 мм, міцність зразків-балочок на стиск у віці 7 і 28 діб.

Після проведення обробки і статистичного аналізу експериментальних даних отримані математичні моделі, нормальної густоти, водо-цементного відношення, міцності на стиск стандартних розчинів на основі досліджуваних в'язучих у вигляді поліноміальних рівнянь регресії, які наведені в табл.3.

Таблиця 3

Експериментально-статистичні моделі, нормальної густоти цементного тіста, водоцементного відношення та міцності розчинів на малоклінкерному шлакопортландцементі

Вихідні параметри	Статистичні моделі
Нормальна густота цементного тіста, %	$\text{НГ}=24,8+1,1X_1+0,2X_2+2,4X_3+1,3X_4-2,4X_5-0,7X_1^2+2X_3^2-0,5X_4^2-0,2X_5^2+0,2X_1X_2+1,1X_1X_3-0,1X_1X_4+0,4X_1X_5+0,4X_2X_3+0,6X_2X_4+1X_2X_5+0,013X_3X_4+0,2X_3X_5+0,3X_4X_5 \quad (1)$
Водоцементне відношення	$\text{В/Ц}=0,36+0,01X_3+0,01X_4-0,03X_5-0,01X_2^2+0,02X_3^2-0,02X_4^2+0,01X_1X_2 \quad (2)$
Міцність на стиск у віці 7 діб, МПа	$f_m^7=19,8+1,8X_1-2,2X_2+2,9X_3-0,1X_4+0,9X_5-3,1X_1^2-1,4X_2^2-1,1X_3^2-2,3X_4^2+3,5X_5^2-0,7X_1X_2-0,4X_1X_3-1,9X_1X_4-0,3X_1X_5+0,3X_2X_3-0,8X_2X_4-0,5X_2X_5+0,7X_3X_4-0,4X_3X_5+1,9X_4X_5 \quad (3)$
Міцність на стиск у віці 28 діб, МПа	$f_m^{28}=44+5,73X_1-0,7X_2+1,49X_3+0,22X_4+1,19X_5-6,32X_1^2-2,42X_2^2-3,22X_3^2-4,17X_4^2+1,33X_5^2-0,65X_1X_2-1,53X_1X_3-2,69X_1X_4-0,55X_1X_5+1,28X_2X_3+0,4X_2X_4-3,65X_2X_5-0,86X_3X_4+0,2X_3X_5+2,91X_4X_5 \quad (4)$

Аналіз отриманих моделей свідчить про те, що, як і слід було очікувати, найбільш суттєве зниження НГ спостерігається при введенні суперпластифікатора нафталін-формальдегідного типу СП-1 у кількості 1 % від маси в'язучого. Нормальна густота такого цементу знижується до 20...22%, тобто зменшення його водопотреби складає 15...20%. Як і слід було очікувати суттєвий вплив на НГ цементного тіста чинить збільшення питомої поверхні малоклінкерного ШПЦ, а саме при збільшенні її величини від $S_{\text{пит}}=400-450 \text{ м}^2/\text{кг}$ до $S_{\text{пит}}=500-550 \text{ м}^2/\text{кг}$. При цьому нормальна густота цементного тіста збільшується на 20-23%.

Відомо, що введення тонкодисперсного наповнювача у вигляді доменного гранульованого шлаку сприяє зменшенню водопотреби розчинів і бетонів. Це можна пояснити зменшенням кількості капілярної води, яка утримується агрегованими частинками.

Аналізуючи рівняння 2 (табл. 3) приходимо до висновку, що збільшення вмісту клінкеру суттєво не впливає на водо-цементне відношення розчинів виготовлених на МШПЦ. Суттєвий вплив на нього має величина питомої поверхні в'язучого. При збільшенні питомої поверхні до величини 420-450 $\text{м}^2/\text{кг}$ водопотреба в'язучого знижується, що пов'язано із збільшенням пластичності розчинів при збільшенні дисперсності частинок в'язучого, проте надмірне її збільшення призводить до різкого зростання В/Ц. Також до деякого зростання водопотреби призводить збільшення вмісту активізатора твердіння кремнійфториду натрію. Вплив даних двох факторів носить екстремальний характер. Збільшення вмісту фосфогіпсу до величини

7,5 % (4,5 % у перерахунку на SO_3) у загальній масі в'язучого призводить до незначного збільшення В/Ц, це збільшення пов'язане з утворенням підвищеної кількості еtringіту в результаті взаємодії алюмінатної складової цементного клінкеру з сульфатною складовою фосфогіпсу. Проте коли алюмінатна складова повністю витрачається на його утворення, то подальше збільшення вмісту фосфогіпсу веде до незначного зниження В/Ц.

Найбільш значний ефект зменшення В/Ц без зміни консистенції розчину досягається при введенні суперпластифікатора. Суперпластифікатор СП-1 дозволяє зменшити В/Ц розчину на малоклінкерном ШПЦ від 0,39 до 0,33 і, відповідно, збільшити міцність зразків. Вплив суперпластифікатора на В/Ц, як випливає з аналізу отриманої моделі, має практично лінійний характер.

Рис. 1. Вплив технологічних факторів на міцність розчинів на основі малоклінкерного шлакопортландцементу у віці 28 діб.

Зниження водопотреби в'язучих за рахунок введення добавки суперпластифікатору і підвищення питомої поверхні дозволяє суттєво збільшити їхню міцність. Також позитивно на міцність впливає збільшення вмісту добавки інтенсифікатора твердіння Na_2SiF_6 , але до величини не більше ніж 2% від маси в'язучого. Це пов'язано із протонізацією адсорбованих на

електроакцепторному центрі на поверхні частинок шлаку молекул води шляхом заміни ОН-групи на F^- іон. При цьому зростає активність в'язучого комплексу і активізуються кислотно-основні реакції, зокрема реакції гідратації [14]. Подальше збільшення вмісту цієї добавки приводить до спаду міцності. Негативно на міцність зразків впливає збільшення вмісту фосфогіпсу.

Аналізуючи рис. 1 приходимо до висновку, що одночасне збільшення вмісту клінкеру, фосфогіпсу та кремнійфториду натрію в загальній масі в'язучого, при підвищенні його питомої поверхні, позитивно впливають на марочну міцність МШПЦ. Це пов'язано з тим, що в присутності іонів Ca^{2+} і SO_4^{2-} і високої дисперсності частинок прискорюється гідратація склоподібної фази доменного гранульованого шлаку, внаслідок чого відбувається утворення низькоосновних гідросилікатів кальцію. Однак слід зазначити, що при подвійній активації шлаків гідроксидом кальцію і сульфатним компонентом можливі й деструктивні процеси - уповільнення твердіння і деяке падіння міцності, викликане процесами перекристалізації гідросульфоалюмінатів. Тому, як випливає з аналізу отриманої моделі (рис. 1), необхідно враховувати оптимальне кількісне співвідношення використаних активізаторів.

Негативно на міцність МШПЦ впливає надмірне збільшення величини питомої поверхні в'язучого, а також витрати добавки активізатора твердіння - кремнійфториду натрію, що пов'язано з різким збільшенням В/Ц. Дослідженнями встановлено, що найбільша міцність зразків спостерігається при величині питомої поверхні $450 \text{ м}^2/\text{кг}$, при цьому оптимальна витрата фосфогіпсу та кремнійфториду натрію у в'язучому становить 7,5% (4,5% в перерахунку на SO_3) і 2% відповідно.

Як і слід було очікувати, зниження водопотреби досліджених в'язучих за рахунок введення добавки суперпластифікатора та підвищення питомої поверхні дозволяє збільшити їх міцність. Однак збільшення загальної кількості суперпластифікатора і фосфогіпсу в масі в'язучого вище певної межі негативно впливає на міцність. Це пов'язано з тим, що збільшення кількості фосфогіпсу приводить до утворення підвищеної кількості етрінгіту для утворення якого, як відомо, необхідно порівняно велика кількість води. Введення суперпластифікатора і, як результат, зниження кількості води замішування може призводити до деякого зниження концентрації новоутворень і відповідно спаду міцності.

З результатів попередніх досліджень випливає, що введення в в'язучу систему речовин, переважно іонних по хімічній природі зв'язку, а також речовин з окислювальними властивостями сприяє активуванню гідратації і підвищенню міцності каменю в'язучого. Проте, недоліками попередньо описаних видів активації МШПЦ є низькі значення рН бетонів і розчинів виготовлених на даному в'язучому, які не забезпечують пасивацію арматурної сталі.

Як відомо, ефективним способом активізації шлакових в'язучих, при одночасному збільшенні рН, є введення їдких лугів. Проте основним недоліком даного способу є надто швидке тужавлення в'язучої системи, що призводить до різкого зниження термінів придатності бетонів та розчинів, виготовлених на такому в'язучому.

Таблиця 4

Результати випробувань СФЛ активованого МШПЦ

№	Вид в'язучого	В/Ц	РК, мм	$f_{m,tf}^7$, МПа	f_m^7 , МПа	$f_{m,tf}^{28}$, МПа	f_m^{28} , МПа
1	МШПЦ	0,4	130	2,0	17	5,6	29,4
2	МШПЦ	0,5	215	2,6	13,3	3,2	24,1
3	МШПЦ+Вапно(3%)	0,4	120	3,6	19,9	8,2	36,3
4	МШПЦ+Вапно(3%)	0,5	205	2,9	16,3	5,9	30,8
5	МШПЦ+Вапно(7%)	0,4	200	3,0	17,8	6,9	31,4
6	МШПЦ+Вапно(7%)	0,5	120	2,8	15,5	6,1	30,2
7	МШПЦ+ Na ₂ SiF ₆ (2%)	0,4	120	4,4	24,7	6,7	38,3
8	МШПЦ+ Na ₂ SiF ₆ (2%)	0,5	205	3,9	21,3	6,7	30,5
9	МШПЦ+Вапно(3%)+ Na ₂ SiF ₆ (2%)	0,4	115	6,7	28,9	7,2	46,7
10	МШПЦ+Вапно(3%)+ Na ₂ SiF ₆ (2%)	0,5	200	6,4	24,3	7,5	39,2
11	МШПЦ+Вапно(7%)+ Na ₂ SiF ₆ (2%)	0,4	115	7,1	24,9	8,5	44,9
12	МШПЦ+Вапно(7%)+ Na ₂ SiF ₆ (2%)	0,5	195	5,4	23,3	7,2	35,4

Нам представляла інтерес можливість підсилення ефекту сульфатно-фторидної активації, при введенні кремнійфториду натрію (Na₂SiF₆), шляхом додаткового введення Ca(OH)₂ у в'язучу систему. Із загально хімічних позицій повинна пройти хімічна реакція:

Тобто в розчині тверднучого цементу поряд з фторидом кальцію (CaF₂) утворюється їдкий луг (NaOH), який і забезпечує додаткову лужну активацію. Результати дослідження ефективності СФЛ активізації наведені в табл.4.

Всі дослідження виконувалися на однаковому в'язучому наступного складу: портландцементний клінкер - 12 %, доменний гранульований шлак - 88%, фосфогіпс дигідрат - 7,5 % (4,5 % в перерахунку на SO₃).

Аналізуючи отримані результати можна зробити висновок, що введення в склад МШПЦ комплексної добавки у вигляді суміші малорозчинної речовини, кремнійфториду натрію (Na₂SiF₆), та вапна дозволяє суттєво покращити властивості в'язучого, а саме: суттєво скорочуються строки тужавлення (з 3 годин 10 хвилин до 1 год 15 хвилин); зростає рН середовища (з 9-10 до 12-13); активність МШПЦ у віці 7 та 28 діб збільшується майже

вдвічі. Забезпечення даних характеристик суттєво розширює межі застосування даного цементу, а саме, його можна використовувати для виготовлення залізобетонних конструкцій, так як рН середовища забезпечуватиме пасивацію арматурної сталі в бетоні.

Висновок. 1. Дослідження показали можливість отримання малоклінкерного шлакопортландцементу активністю більше 50 МПа із застосуванням двохкомпонентних добавок-модифікаторів: суперпластифікатора СП-1 та активізатора твердіння кремнійфториду натрію (Na_2SiF_6). При цьому в'язуче має наступний склад: вміст клінкеру – 12%, вміст доменного гранульованого шлаку – 88%, вміст фосфогіпсу – 7,5% (в перерахунку на SO_3 - 4,5%). Питома поверхня в'язучого складає 400-450 $\text{м}^2/\text{кг}$, витрата добавки суперпластифікатора СП-1 – 1%, та добавки активізатора твердіння кремнійфториду натрію (Na_2SiF_6) – 1% від загальної маси в'язучого.

2. Комплексна сульфатно-фторидно-лужна активація МШПЦ дозволяє суттєво скоротити строки тужавлення в'язучого, збільшити рН середовища, а також активність МШПЦ у віці 7 та 28 діб майже вдвічі.

1. L.Black. Low clinker cement as a sustainable construction material, Sustainability of Construction Materials (Second Edition), Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering, 2016, p. 415-457.

2. Енергетичне використання горючих відходів у цементній промисловості / М.А. Саницький, Т.Є. Марків, Ю.Л. Новицький, Т.М. Круць // Будівельні матеріали та виробн. - № 6. – 2008. – С. 5-8.

3. G.J.Osborne. Durability of Portland blast-furnace slag cement concrete, Cement and Concrete Composites, Volume 21, Issue 1, 1999, p. 11-21.

4. Регулювання властивостей сировинних цементних шламів комплексними модифікаторами / Ю.Л. Новицький, Х.С. Соболев, Н.І. Петровська, І.І. Кіракевич // Вісник НУ"Львівська політехніка". "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – № 609- 2008. - С. 304-309.

5. Тейлор Х. Химия цемента /Пер. с англ. — М.: Мир, 1996. — 560 с.

6. Волженский А. В. Минеральные вяжущие вещества (Технология и свойства) / Волженский А. В., Буров Ю. С., Колокольников В. С. – Москва: Стройиздат, 1973. – 479 с.

7. A. Gruskovnjak, B. Lothenbach, F. Winnefeld, R. Figi, S.-C. Ko, M. Adler, U. Mäder. Hydration mechanisms of super sulphated slag cement, Cement and Concrete Research 38 (2008), p. 983–992.

8. Глуховский В.Д., Пахомов В.А. Шлакощелочные цементы и бетоны.. – К.: Будівельник, 1978. – 184 с.

9. Кривенко П.В., Пушкарева К.К. Долговечность шлакощелочного бетона.- К.: Будівельник, 1993. - 224 с.

10. I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. Cements with low Clinker Content, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 96 (2015).

11. Большаков В.І., Бондаренко Г.М., Головка А.І. та ін. Напрямки і перспективи використання відходів металургійної, гірничорудної та хімічної промисловості в будівництві. Дніпропетровськ, ПДАБіА, 1998 – 104 с.

12. Ушеров - Маршак А. Шлакопортландцемент и бетон / А.Ушеров — Маршак, З.Гергичны, Я.Маломепши/ — Х.: Колорит, 2004. - 154 с.

13. Dvorkin L., Dvorkin O., Ribakov Y. Mathematical Experiments Planning in Concrete Technology. Nova Science Publishers, Inc., New York, USA, 2012, 173 p.

14. Сватовская Л.Б., Сычев М.М. Активированное твердение цементов. — Л.: Стройиздат, 1983. — 160 с.

1. L.Black. Low clinker cement as a sustainable construction material, Sustainability of Construction Materials (Second Edition), Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering, 2016, p. 415-457.

2. Enerhetychne vykorystannia horiuchykh vidkhodiv u tsementnii promyslovosti / M.A. Sanytskyi, T.Ie. Markiv, Yu.L. Novytskyi, T.M. Kruts // Budivelni materialy ta vyroby. - № 6. — 2008. — S. 5-8.

3. G.J.Osborne. Durability of Portland blast-furnace slag cement concrete, Cement and Concrete Composites, Volume 21, Issue 1, 1999, p. 11-21.

4. Rehulivuvannia vlastyvostei syrovyynykh tsementnykh shlamiv kompleksnymy modyfikatoramy / Yu.L. Novytskyi, Kh.S. Sobol, N.I. Petrovska, I.I. Kirakevych // Visnyk NU"Lvivska politehnika". "Khimiiia, tekhnolohiia rechovyn ta yikh zastosuvannia". — № 609- 2008. - S. 304-309.

5. Teilor X. Khymyia tsementa /Per. s anhl. — M.: Myr, 1996. — 560 s.

6. Volzhenskyi A. V. Мнеральные viazhushchye veshchestva (Tekhnolohyia y svoistva) / Volzhenskyi A. V., Burov Yu. S., Kolokolnykov V. S. — Moskva: Stroiyzdat, 1973. — 479 s. 7. A. Gruskovnjak, B. Lothenbach, F. Winnefeld, R. Figi, S.-C. Ko, M. Adler, U. Mäder. Hydration mechanisms of super sulphated slag cement, Cement and Concrete Research 38 (2008), r. 983–992.

8. Hlukhovskiy V.D., Pakhomov V.A. Shlakoshchelochные tseменты y бетоны.. — K.: Budivelnik, 1978. — 184 s.

9. Kryvenko P.V., Pushkareva K.K. Dolhovechnost shlakoshchelochnoho betona.- K.: Budivelnik, 1993. - 224 s.

10. I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. Cements with low Clinker Content, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 96 (2015).

11. Bolshakov V.I., Bondarenko H.M., Holovko A.I. ta in. Napriamky i perspektyvy vykorystannia vidkhodiv metalurhiinoi, hirnychorudnoi ta khimichnoi promyslovosti v budivnytstvi. Dnipropetrovsk, PDABiA, 1998 — 104 s.

12. Usherov - Marshak A. Shlakoportlandtseмент y бетон / A.Usherov — Marshak, Z.Herhychny, Ya.Malomepshy/ — Kh.: Koloryt, 2004. - 154 s.

13. Dvorkin L., Dvorkin O., Ribakov Y. Mathematical Experiments Planning in Concrete Technology. Nova Science Publishers, Inc., New York, USA, 2012, 173 p.

14. Svatovskaia L.B., Sychev M.M. Aktyvyrovannoe tverdenye tseментov. — L.: Stroiyzdat, 1983. — 160 s.