

Т. П. Кропивницька

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра будівельного виробництва

КОНЦЕПЦІЯ ЕКОЕФЕКТИВНИХ НАНОМОДИФІКОВАНИХ ЛУЖНОАКТИВОВАНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ ЦЕМЕНТІВ ІЗ ВИСОКОЮ РАННЬОЮ МІЦНІСТЮ

© Кропивницька Т. П., 2019

Показано, що значного зниження емісії CO_2 у цементній промисловості досягають, виготовляючи композиційні цементи з пониженим клінкер-фактором, що відповідає вимогам стратегії низьковуглецевого розвитку. Разом з тим заміна частини портландцементного клінкеру мінеральними добавками в цементах призводить до зниження їх ранньої міцності. Досліджено вплив добавок нанокремнезему, лужного активатора і суперпластифікатора полікарбоксилатного типу на структуроутворення і міцність композиційного портландцементу СЕМ ІІ/В-М(С-Р-Л) 32,5 Р. Показано, що синергетичне поєднання мінеральних добавок різного генезису у разі зменшення клінкер-фактора в композиційних цементах та застосування комплексу нано- SiO_2 - Na_2SO_4 -РСЕ забезпечує суттєвий приріст їх міцності в ранньому віці. Створення еко-ефективних лужноактивованих композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю забезпечує технічний, екологічний та економічний ефекти в будівництві.

Ключові слова: портландцемент композиційний, клінкер-фактор, нанокремнезем, лужна активація, рання міцність, емісія CO_2 .

Т. П. Kropyvnytska

Lviv Polytechnic National University
Department of Building Production

CONCEPT OF ECO-EFFICIENT NANOMODIFIED ALKALINE ACTIVATED COMPOSITE CEMENTS WITH HIGH EARLY STRENGTH

© Kropyvnytska T. P., 2019

There were analyzed the ways of reduction of CO_2 emissions in the cement industry. It was shown that a significant reduction of CO_2 emissions in construction is achieved through the using of composite cements with a lower clinker factor that meets the requirements of the low carbon strategy for the cement industry. In this case, the replacement of part of Portland cement clinker with mineral additives in such cements leads decreasing of their strength, especially at early age. The influence of nano- SiO_2 additives, alkaline activator (Na_2SO_4) and polycarboxylate type superplasticizer (PCE) on the structure formation and on the strength of Portland composite cement СЕМ ІІ/В-М (S-P-L) 32.5R with additives of granular blast furnace slag, natural zeolite and limestone in early age. It was shown that the synergetic combination of mineral additives with a reduction of the clinker factor up to 65 % and the using of the complex of nano- SiO_2 - Na_2SO_4 -PCE in Portland composite cements due to the “accelerating effect”, provides a significant increase in strength at an early age (after 10 and 24 h). The methods of X-ray diffraction analysis and electron microscopy revealed that the introduction of high-surface reactivity particles of nano- SiO_2 provides the intensive binding of calcium hydroxide to form a denser CSH-gel at an early age of hardening of composite cement and compaction of its microstructure with fine crystals of ettringite. Creating eco-efficient

Portland composite cements with high early strength would provide the technical, ecological and economic effects in building constructions.

Key words: Portland composite cement, clinker factor, nanosilica, alkaline activation, early strength, CO₂ emissions.

Вступ. Згідно із стратегією сталого розвитку Європейський Союз визначає довготривалу концепцію сучасної та низьковуглецевої економіки, яка має на меті охопити можливість зниження емісії CO₂, включаючи синергію при поєднанні стратегічних ланок цінностей. Глобальне будівництво визначає один з основних чинників переходу до низьковуглецевої економіки, оскільки сектор цементу є третім у світі за споживанням енергії (7 % промислового споживання енергії), водночас – другим за викидами CO₂ (7 %). Цемент як ключовий компонент бетону матиме і надалі важливе значення при управлінні ресурсами та вирішенні проблем внаслідок зростання населення та прогресивної урбанізації [1, 2].

Для досягнення цілей 2050 року, представлених в низьковуглецевій дорожній карті CEMBUREAU, одним із шляхів запропоновано заміщення портландцементного клінкеру та розроблення нових в'язучих матеріалів [1]. Цементна промисловість має унікальні можливості досягти змін в секторі будівництва, використовуючи нові технологічні рішення [3, 4]. Інноваційним вирішенням у технології будівництва для створення низькоенергоємних бетонів є розроблення еко-ефективних композиційних цементів із пониженим клінкер-фактором до 65–50 % [5]. Перевагами таких цементів є високий рівень енергозбереження та низькі викиди CO₂ під час їх виробництва у поєднанні з вищою довговічністю бетонів на їх основі; разом з тим, слід зазначити їхні понижені показники міцності в ранній період тверднення. Значного прискорення тверднення екоефективних композиційних цементів можна досягти за рахунок лужної активації, що забезпечує перехід до нових альтернативних цементів. Такі технології будуть необхідною ланкою в переході від традиційних портландцементів до лужноактивованих цементів майбутнього [6, 7].

Тому актуальними є інтегровані рішення цементної промисловості для забезпечення політики сталого розвитку, які спрямовані на зменшення емісії CO₂ внаслідок зниження вмісту високоенергоємного портландцементного клінкеру в складах змішаних і композиційних цементів. Розроблення принципово нової концепції екоефективних композиційних цементів з високою ранньою міцністю має важливе значення для створення прогресивних технологій високоякісних та низькоенергоємних бетонів, що сприяє вирішенню важливої соціально-економічної проблеми, пов'язаної з необхідністю реалізації стратегії низьковуглецевого розвитку в Україні.

Огляд наукових джерел і публікацій (аналіз останніх досліджень). Важливим для зменшення викидів CO₂ в секторі будівництва є впровадження нових видів цементів. Однією з таких можливостей є ширше використання композиційних цементів, які забезпечують підвищену довговічність, економічні та екологічні переваги [2]. Нові низьковуглецеві екоефективні цементи набуватимуть все більшого значення, оскільки високоенергоємний портландцементний клінкер частково заміщений мінеральними добавками гідралічної та пуцоланічної дії, а також мікронаповнювачами, що не потребують енергозатратного процесу випалу та декарбонізації. Як результат екологічної дії цементної промисловості в напрямку сталого розвитку низьковуглецеві екоефективні композиційні цементи внаслідок вибору відповідних комбінацій неклінкерних складників стають альтернативою для традиційних портландцементів [8].

Сьогодні для виготовлення композиційних цементів як складників широко застосовуються відходи виробництв – гранульований доменний шлак та зола винесення, проте наявність таких добавок належної якості в усьому світі становить лише 15–25 % від споживання цементу [5]. Водночас заміна портландцементного клінкеру мінеральними добавками в композиційних цементах обмежена внаслідок повільної кінетики наростання їх ранньої міцності, що виникає внаслідок їх низької реакційної здатності порівняно з фазами клінкеру. Тому для композиційних цементів з мінеральними добавками, особливо типів СЕМ II/B та СЕМ V/A, надзвичайно актуальним є пошук шляхів підвищення кінетики наростання їх ранньої міцності [9].

У країнах ЄС одним з найпоширеніших складників композиційних цементів є вапняк [10]. Особливості його застосування зумовлені хімічною взаємодією кальциту з алюмінатними фазами портландцементного клінкеру з утворенням стабільних AF_m -фаз, що забезпечує підвищену кінетику тверднення композиційних цементів у ранній період. Сьогодні альтернативними рішеннями є розширення II групи композиційних портландцементів підгрупою СЕМ II/C шляхом зниження клінкер-фактору до 64–50 % і збільшення вмісту основних складників (S – гранульований доменний шлак, V – зола виносення, P – природна пуцолана, L/LL – вапняк) в їхніх трикомпонентних складах (K-S-L/LL, K-S-V і K-V-L/LL) до 36–50 мас.%. [11]. Водночас новим напрямком у цементному виробництві є застосування низьковуглецевих композиційних цементів із добавками кальцинованих глин і меленого вапняку [5].

Впровадження засад сталого розвитку в будівництві значною мірою забезпечують завдяки розробленню нового підходу, який ґрунтується на принципах побудови мультимодальних мультикомпозиційних цементів із переривчастим гранулометричним складом [12] завдяки введенню окремих фракцій мінеральних добавок із різними максимумами зерен. У результаті ставиться завдання оптимізації з погляду потенціалу кінетики набирання ранньої й кінцевої міцностей, необхідних і доступних розмірів частинок, впливу складників на реологію, а також вартість, враховуючи їх підготовку. У зв'язку з цим значний практичний інтерес представляє розроблення мультимодальних полідисперсних композиційних цементів, які отримують завдяки системному поєднанню портландцементного клінкеру з мінеральними складниками різного речовинного та гранулометричного складів [13–15].

В останні роки значну увагу дослідників і виробників привертають лужно-активовані цементи, які характеризуються суттєвим потенціалом для розвитку перспективних технологій [16, 17]. Швидкі темпи зростання споживання портландцементу у світі, а також недостатня доступність меленого гранульованого доменного шлаку, що широко використовується як основний складник цементу, визначає необхідність пошуку альтернативних рішень для цементної промисловості. Зола виносення, а також природні пуцолани (особливо цеоліти) є компонентами для вибору вихідних складників для лужно-активованих матеріалів. Основним компонентом пуцолани є аморфний кремнезем, який під час гідратації реагує з гідроксидом кальцію. Однак його реакційна здатність є недостатньою для одержання лужно-активованих цементів із властивостями, які характерні для портландцементу. Водночас підвищених показників міцності як у ранньому, так і в стандартному віці можна досягти з використанням нанокремнезему, який завдяки високій розчинності в лужному середовищі прискорює ранню пуцоланову реакцію. Під час введення до складу цементу нанокремнезему ущільнюється мікроструктура, а завдяки його високій реакційній здатності порівняно з іншими видами кремнійвмісних добавок забезпечується підвищена міцність цементного каменю [18–21].

Аналогічна дія спостерігається у випадку лужної активації [6, 7]. Найпоширенішими активаторами лужних цементів є карбонат та силікат натрію, проте в портландцементних системах унаслідок їх взаємодії з двоводним гіпсом різко прискорюється початок тужавіння, що призводить до зниження легковкладальності бетонної суміші та погіршення довговічності бетону. Аналіз робіт в області лужних та композиційних цементів і низькоенергоємних бетонів свідчить про доцільність розв'язання проблеми їх прискореного тверднення завдяки використанню таких нейтральних луговмісних солей, як сульфат та тіосульфат натрію, алюмінат натрію, содо-сульфатна суміш та ін. Поєднання лужних активаторів та нанокремнезему в композиційних цементах із підвищеним вмістом пуцоланових добавок сприятиме підвищенню ранньої міцності та забезпечить підвищену довговічність бетонів, зокрема корозійну стійкість [22].

Одним із базових принципів створення бетонів високої функціональності на основі цих цементів є їх модифікування полікарбоксилатними суперпластифікаторами [23, 24]. Можливість створення екоєфективних наномодифікованих лужноактивованих композиційних цементів із високою ранньою міцністю завдяки оптимізації гранулометричного складу та синергетичного поєднання тонкодисперсних активних мінеральних добавок і мікронаповнювачів різного генезису разом із суперпластифікаторами полікарбоксилатного типу сприяє одержанню бетонів високої

функціональності, які забезпечують запроектований клас міцності та характеризуються покращеними експлуатаційними властивостями. Тому впровадження економічно доцільних збалансованих рішень для низьковуглецевої промисловості матеріалів на основі наномодифікованих лужно-активованих композиційних цементів із низьким клінкер-фактором, які характеризуються високою ранньою міцністю, є актуальним.

Постановка мети і задач досліджень: розроблення екоєфективних наномодифікованих лужноактивованих композиційних цементів із високою ранньою міцністю та дослідження особливостей їх структуроутворення.

Матеріали. Для проведення експериментальних досліджень використано композиційний портландцемент СЕМ ІІ/В-М (S-P-L) 32,5R (виробник ПрАТ “Івано-Франківськцемент”) на основі портландцементного клінкеру нормованого мінералогічного складу (мас. %: C_3S – 61,8; C_2S – 14,25; C_3A – 7,20; C_4AF – 11,85). Композиційний портландцемент СЕМ ІІ/В-М (S-P-L) 32,5R містить 35 мас. % основних складників (гранульований доменний шлак (S), природний цеоліт (P), вапняк (L)). Для композиційного портландцементу СЕМ ІІ/В-М (S-P-L) 32,5R істинна густина $\rho=3,0$ г/см³, питома поверхня (за Блейном) $S_{\text{пнт}}=380$ м²/кг.

Як нанодобавку використано дисперсію колоїдного розчину нано-SiO₂ Levasil CB8 (вміст сухої речовини – 50 мас. %) з частинками, які мають сферичну форму розміром 10–150 нм; істинна густина $\rho=1,4$ г/см³, pH=9,5, в'язкість $cP<10$. Як лужний активатор тверднення використано сульфат натрію (Na₂SO₄). Для підвищення дії добавок застосовано високоефективний суперпластифікатор полікарбоксилатного типу (PCE) MasterGlenium ACE 430 (виробник – BASF).

Методика досліджень. Дослідження проведено із застосуванням комплексу методів фізико-хімічного аналізу, зокрема лазерної дифракції, рентгенівської дифрактометрії, термогравіметрії, растрової електронної мікроскопії та ін. Фізико-механічні властивості композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю визначено згідно з чинними стандартами й загальноприйнятими методиками.

Результати досліджень. Для розроблення наномодифікованого лужно-сульфатноактивованого композиційного портландцементу методом лазерної дифракції досліджено гранулометричний склад СЕМ ІІ/В-М(S-P-L)32,5R та нано-SiO₂. Як видно з табл. 1, середній діаметр за об'ємом $D[4,3]$ для СЕМ ІІ/В-М відповідає 26,3 мкм, тоді як для нано-SiO₂ – 0,209 мкм. Максимум середнього діаметра за площею поверхні $D[3;2]$ для СЕМ ІІ/В-М становить 4,02 мкм, тоді як для нано-SiO₂ – у 20 разів менший і становить 0,200 мкм. Для СЕМ ІІ/В-М розрахункова (геометрична) питома поверхня відповідає 497,1 м²/кг, а для нано-SiO₂ – 21 430 м²/кг; при цьому відношення значень нано-SiO₂ до СЕМ ІІ/В-М становить 43,1. Це показує, що саме ультратонка фракція є основним фактором, що сприяє розвитку площі поверхні цементів.

Таблиця 1

Гранулометричний склад композиційного портландцементу і нано-SiO₂

Матеріали	$\varnothing < 0,5$ мкм, %	$\varnothing < 1$ мкм, %	$\varnothing < 5$ мкм, %	$\varnothing < 10$ мкм, %	$\varnothing < 20$ мкм, %	$D[3;2]$ мкм	$D[4;3]$ мкм	d_{10} , мкм	d_{50} , мкм	d_{90} , мкм
СЕМ ІІ/В-М	2,94	6,16	23,67	38,79	57,35	4,02	26,3	1,85	17,5	65,3
нано-SiO ₂	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	0,200	0,209	0,155	0,204	0,269

Ступінь міжфазних активних поверхонь СЕМ ІІ/В-М і нано-SiO₂ можна оцінити відношенням площі поверхні частинок до їх об'єму (коефіцієнт $K_{A/V}$) і диференціальним коефіцієнтом поверхневої активності (K_{isa}), що вказує на внесок кожної фракції в загальну площу поверхні. Для кожної фракції розраховували значення коефіцієнта $K_{A/V}$ та диференціального об'єму [13]. Як видно з рис. 1, а, для СЕМ ІІ/В-М 32,5 максимального значення K_{isa} (5,94 мкм⁻¹ vol. %) досягають для

фракції 0,243 мкм. Із подальшим збільшенням розміру частинок диференційний коефіцієнт поверхневої активності зменшується: для фракції 1,0 мкм – до $4,54 \text{ мкм}^{-1} \text{ vol.}\%$, а для фракції 10 мкм – в 3,5 рази. Водночас для ультратонких найбільш реакційноздатних частинок нано-SiO_2 розміром 0,188 мкм максимальне значення K_{isa} становить $761,2 \text{ мкм}^{-1} \text{ vol.}\%$, що в 128 разів вище порівняно з СЕМ ІІ/В-М.

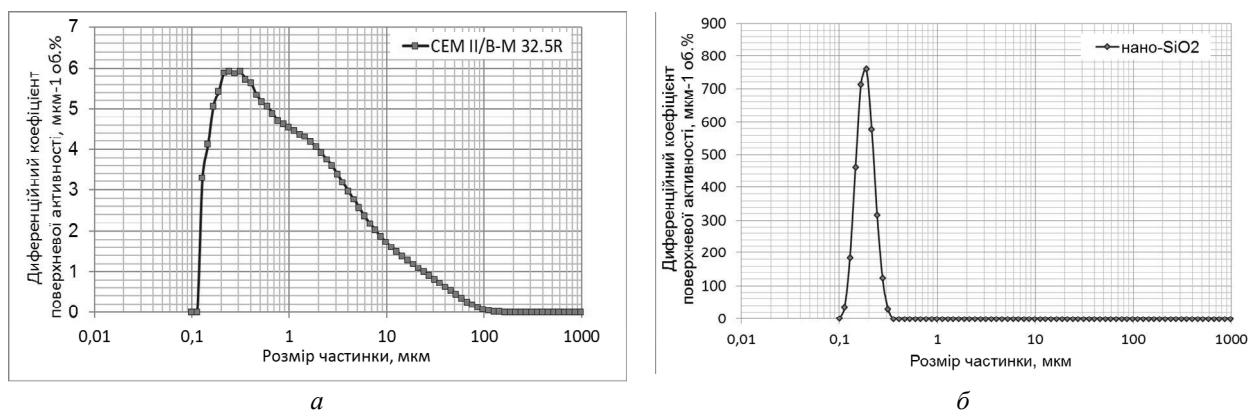


Рис. 1. Диференційний коефіцієнт поверхневої активності:
а – композиційний портландцемент СЕМ ІІ/В-М (S-P-L) 32,5R; б – нано-SiO_2

Визначенням показника рН в суспензії (1:10) оцінюють особливості фізико-хімічних процесів у ранній період структуроутворення в'язучих. Так, для суспензії на основі СЕМ ІІ/В-М 32,5R через 1 хв рН становить 12,02; надалі зростає і через 24 год рН = 12,36. За сумісного введення 2 мас. % Na_2SO_4 + 1 мас. % РСЕ до суспензії на основі СЕМ ІІ/В-М через 1 хв рН зменшується до 11,79, а через 24 год збільшується до 12,38. Для наномодифікованого композиційного портландцементу з комплексом 3 мас. % нано-SiO_2 + 2 мас. % Na_2SO_4 + 1 мас. % РСЕ рН змінюється від 11,56 (1 хв) до 12,31 (24 год).

Експериментальними дослідженнями тепловиділення встановлено, що температури гідратації ($T=75,2^\circ\text{C}$) СЕМ ІІ/В-М 32,5 R досягають через 12 год. При введенні 2 мас. % Na_2SO_4 + 1 мас. % РСЕ тепловиділення модифікованого СЕМ ІІ/В-М прискорюється на 80 хв, а температура гідратації знижується до $65,8^\circ\text{C}$. Максимальне прискорення тепловиділення ($\tau=9,3$ год) при температурі гідратації $78,2^\circ\text{C}$ наномодифікованого лужно-сульфатноактивованого композиційного портландцементу забезпечує комплекс 3 мас. % нано-SiO_2 + 2 мас. % Na_2SO_4 + 1 мас. % РСЕ.

При дослідженні наномодифікованого лужноактивованого композиційного портландцементу ($S_{\text{пит}}=430 \text{ м}^2/\text{кг}$) спостерігається деяке збільшення водопотреби тіста ($\text{НГТ} = 30,5\%$), терміни початку і кінця тужавіння становлять 180 та 260 хв відповідно. Водночас прискорюються процеси раннього структуроутворення – через 6 і 12 год тверднення міцність становить 12,6 і 24,5 МПа (для портландцементу композиційного $R_{\text{с6год}}=0,9 \text{ МПа}$ $R_{\text{с12год}}=2,6 \text{ МПа}$). Досліджували вплив нано-SiO_2 , Na_2SO_4 та РСЕ на кінетику наростання міцності СЕМ ІІ/В-М 32,5R на стандартному цементно-піщаному розчині на основі поліфракційного піску СЕН ДСТУ Б EN 196-1:2015. Як видно з рис. 2, композиційний портландцемент СЕМ ІІ/В-М 32,5 R (В/Ц=0,50, РК=200 мм) характеризується сповільненою кінетикою наростання ранньої міцності: через 10 год, 24 год та 2 доби границя міцності на стиск становить 0,1, 3,8, та 15,7 МПа. При введенні 3 мас. % нано-SiO_2 + 1 мас. % РСЕ до складу СЕМ ІІ/В-М 32,5 R (В/Ц=0,35, РК=195 мм) міцність на стиск збільшується у всі терміни тверднення порівняно з композиційним портландцементом без добавок. Для наномодифікованого лужно-сульфатноактивованого композиційного портландцементу з комплексною добавкою нано-SiO_2 + Na_2SO_4 + РСЕ внаслідок водоредукуючого ефекту ($\Delta\text{В/Ц}=30\%$) РК=195 мм, рання міцність на стиск збільшується через 10 год – у 2,3 рази (2,5 МПа), 24 год – у 4,6 рази (17,6 МПа), 2 доби – у 2,4 рази (37,2 МПа); стандартна міцність досягає 68,7 МПа.

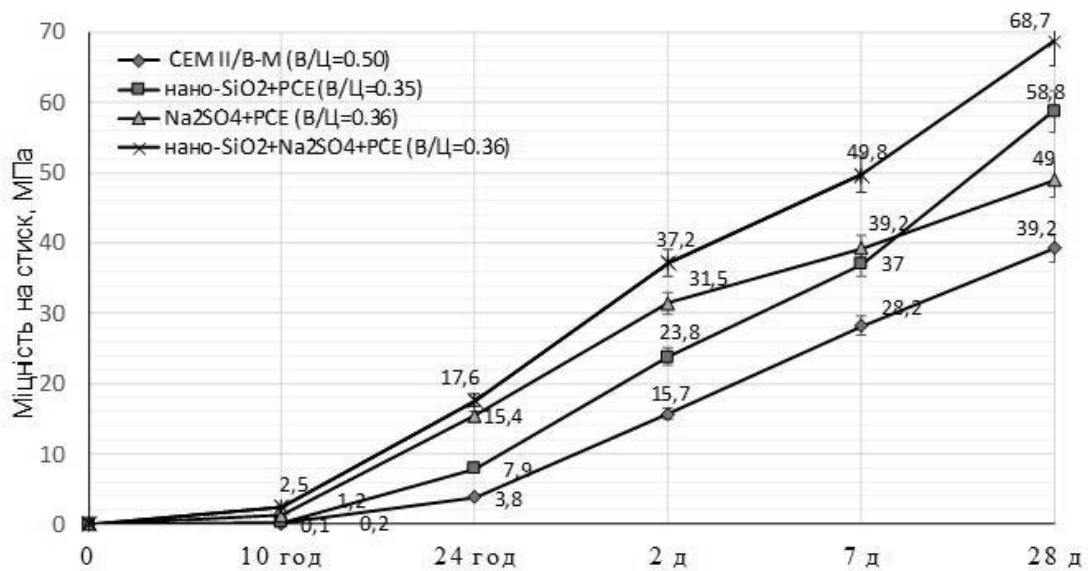


Рис. 2. Міцність на стиск композиційного портландцементу з добавками нанo-SiO₂, Na₂SO₄, PCE

Згідно з даними рентгенофазового аналізу (рис. 3, а), на дифрактограмах цементного каменю через 1 добу твердіння фіксуються лінії кальциту ($d/n=0,303$; $0,249$ нм), кальцію гідроксиду ($d/n=0,493$; $0,263$ нм) та етрингіту ($d/n=0,973$; $0,561$ нм). Слід зазначити, що нанокремнезем у наномодифікованому композиційному портландцементі забезпечує зменшення вдвічі інтенсивності рефлексів кальцію гідроксиду порівняно з СЕМ ІІ/В-М 32,5, а також проявляються додатково ще лінії гідрокарбоалюмінату кальцію ($d/n=0,76$; $0,38$ нм). Це вказує на те, що ультрадисперсні частинки нанo-SiO₂ забезпечують прискорення процесів пуцоланічної взаємодії. Згідно з даними термічного аналізу (рис. 3, б), встановлено, що для наномодифікованого портландцементу через 1 добу твердіння кількість Ca(OH)₂ становить 6,2 %.

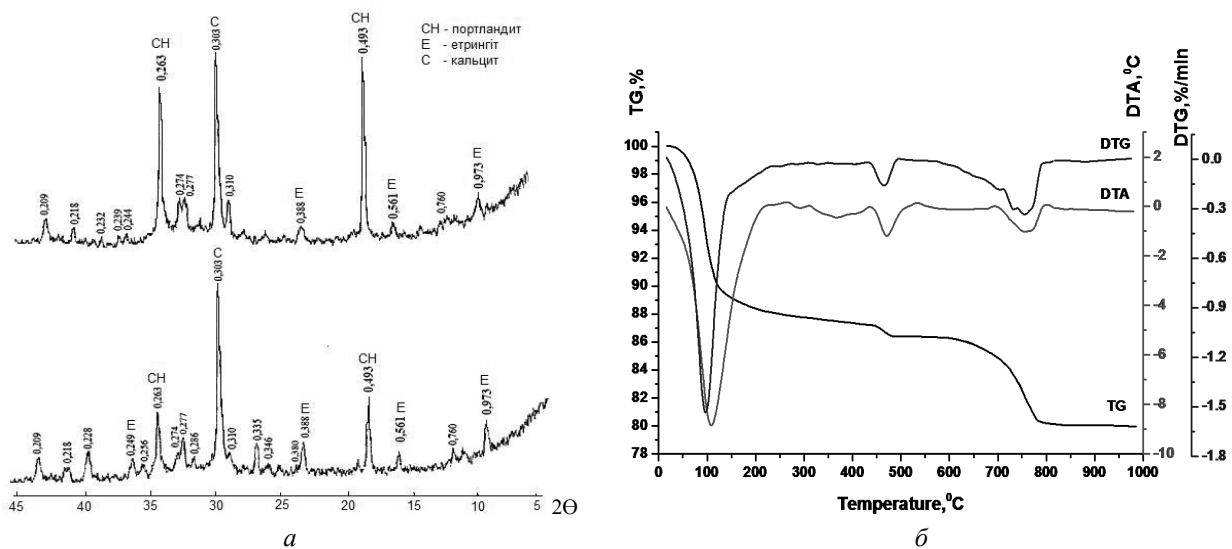


Рис. 3. Фазовий склад каменю (а) на основі СЕМ ІІ/В-М 32,5 R (1) і лужноактивованого СЕМ ІІ/В-М (2) та дериватограма (б) лужноактивованого СЕМ ІІ/В-М (б) через 1 добу твердіння

У ранній період структуроутворення (через 1 добу) для композиційного портландцементу (тісто 1:0, В/Т=0,4) спостерігається утворення в порах гексагональних пластинчатоподібних кристалів портландиту, а також фіксуються поодинокі кристали етрингіту. Прискоренню процесів

структурування композиційного цементу сприяють ультрадисперсні nano-SiO_2 , які також виступають у якості центрів кристалізації новоутворень. Синергетичне поєднання nano-SiO_2 з ПСЕ й лужним активатором (Na_2SO_4) значно прискорює процеси гідратації і покращує міцнісні показники, особливо в ранній період тверднення. Наночастинки SiO_2 сприяють утворенню дрібнокристалічних $\text{Ca}(\text{OH})_2$, AF_m - і AF_t - фаз, а їх підвищена реакційна здатність сприяє прискоренню пуцоланової реакції з додатковим утворенням кластерів C-S-H гелю. Високодисперсні nano-SiO_2 підвищують в'язкість рідкої фази, зменшують сегрегацію та покращують реологічні характеристики цементу. Структура наномодифікованого лужноактивованого цементного каменю є щільнішою, а також кольматується дрібнодисперсними (0,2-1,8 мкм) кристалами еtringіту. Слід зазначити, що “прискорюючий ефект” nano-SiO_2 у поєднанні з ПСЕ і лужним активатором (Na_2SO_4) дозволяє частково компенсувати сповільнену швидкість гідратації в композиційних цементах із підвищеним вмістом мінеральних добавок.

Тобто розроблення лужно-сульфатноактивованих композиційних цементів з високою ранньою міцністю ґрунтується на принципах композиційної побудови конструкційних матеріалів нового покоління, які включають комплексний аналіз речовинного складу цементів, лужних і сульфатних компонентів та органічних модифікаторів, а також інноваційний нанотехнологічний підхід, пов'язаний із оптимізацією гранулометричного складу основних складників та напрямленим керуванням процесами раннього структуроутворення цементуючої матриці шляхом лужної та сульфатної активації ультрадисперсних алюмосилікатів та енергетично-активних нанорозмірних частинок.

Висновки. Концепція одержання екоефективних наномодифікованих лужноактивованих композиційних цементів із високою ранньою міцністю, що ґрунтується на закономірностях їх структуроутворення, полягає у поєднанні технологічних і міцнісних властивостей завдяки синергетичної дії наномодифікаторів і лужних активаторів в ранній період тверднення. Введенням комплексної добавки nano-SiO_2 - Na_2SO_4 -ПСЕ до складу композиційного портландцементу СЕМ II/B-M одержано міцність через 1 добу, яка відповідає міцності чистоклінкерного портландцементу СЕМ I. Високий потенціал, що покладено в основу лужноактивованих цементуючих систем, сприяє розробленню економічно доцільних збалансованих рішень для низьковуглецевої промисловості будівельних матеріалів.

1. *The role of cement in the 2050 low carbon economy*. Cembureau. – 64 p.
2. Schneider M. *Innovation and technical trends in cement production* / M. Schneider // 20. *Internationale Baustofftagung, Weimar*. – 2018. – Band 1. – P. 75–80.
3. *Carbon dioxide reduction potential in the global cement industry by 2050* / A. Sabbie, M. Vanderley, A. Sergio, H. Arpad // *Cement and Concrete Research*. – 2017. No. 114 – P. 115–124.
4. Концепція низьковуглецевого розвитку в цементній промисловості / М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька, Г. С. Іващишин, Б. Г. Русин // *Будівельні матеріали та вироб.* – 2017. – № 5–6. – С. 10–13.
5. *Eco-efficient cements* / K. Scrivener, V. John, E. Gartner and others. – 2016. – 64 p.
6. *New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement* / C. Shi, A. Fernández, Jiménez, A. Palomo // *Cement and Concrete Research*. 2011. – Vol: 41, Issue: 7. – P. 750–763.
7. Krivenko P. *Why Alkaline Activation – 60 Years of the Theory and Practice of Alkali-Activated Materials* / P. Krivenko // *Journal of Ceramic Science and Technology*. – 2017. – Vol. 08[3]. – P. 323–334.
8. Саницький М. А. Модифіковані композиційні цементи / М. А. Саницький, Х. С. Соболев, Т. Є. Марків // *Львів: Вид-во Львів. політехніки*. – 2010. – 132 с.
9. Соболев Х. С. Концепція застосування модифікованих композиційних цементів у будівельному виробництві / Х. С. Соболев // *Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”: Теорія і практика будівництва*. – 2004. – № 520. – С. 179–182.
10. *Portland-limestone cement and portland-composite cement (“green cement”) – properties and applicability for concrete production* / I. Dorazilová, L. Bodnarová, R. Hela, J. Válek // 18. *ibausil, Weimar*. – 2015. – P. 117–122.
11. Krol A. *Sklad i wlasciwosci nowych cementow wieloskladnikowych CEM VI* / A. Krol, J. Kuteranska // *Budownictwo, Technologie, Architektura*. – 2015. – No. 3. – P. 58–61.
12. Wolter A. *Aktuelle entwicklungen von multikompositzementen und ihren*

hauptbestandteilen / A. Wolter, S. Palm // 18. ibausil, Weimar. – 2012. – Band 1. – P. 0001–0011.

13. Структуроутворення та міцність модифікованих мультимодальних композиційних цементів / М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька, І. І. Кіракевич, Б. Г. Русин // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – 2013. – Вип. № 52. – С. 230–237.

14. Multimodal composite Portland-cements, modified with ultrafine mineral additives / M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, B. Rusyn, I. Geviuk // Вісник НУ “Львівська політехніка”: Теорія і практика будівництва. – 2014. – № 781. – С. 158–162.

15. Design of Rapid Hardening Quaternary Zeolite-Containing Portland-Composite Cements / M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, T. Kruts and others // Key Engineering Materials. – 2018. – No. 761. – P. 193–196.

16. Sanytsky M. A. Alkaline portland cements / M. A. Sanitskii // Alkaline cements and concretes. Kyiv. – 1999. – P. 315–336.

17. Alkaline cements: monograph / P. Krivenko, R. Runova, M. Sanytsky, I. Rudenko // Kyiv: Pub. “Osnova”. – 2015. – 448 p.

18. Zhang J. Optimizing design of high strength cement matrix with supplementary cementitious materials / J. Zhang, Q. Wang, Zh. Wang // Construction and Building Materials. – 2016. – Vol. 120, 1. – P. 123–136.

19. Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes / M. Berra, F. Carassiti, T. Mangialardi and others // J. Construction and Building Materials. – 2012. – Vol. 35. – P. 666–675.

20. Land G. Controlling cement hydration with nanoparticles / G. Land, D. Stephan // Cement and Concrete Composites. – 2015. – Vol. 57. – P. 64–67.

21. Sikora P. The Influence of Nanomaterials on the Thermal Resistance of Cement-Based Composites: A Review / P. Sikora, M. A. Elrahman, D. Stephan // Nanomaterials. – 2018. – 8/ 465. – P. 1–33.

22. Krivenko P. Alkali-Sulfate Activated Blended Portland Cements // P. Krivenko, M. Sanytsky, T. Kropyvnytska // Solid State Phenomena. – 2018. – No. 276. – P. 9–14.

23. Plank J. Concrete Admixtures – Where Are We Now and What Can We Expect in the Future? / J. Plank // 19 Internationale Baustofftagung, Weimar. – 2015. – Band 2. – P. 11–17.

24. Research of nanomodified Portland cement compositions with high early age strength / U. Marushchak, M. Sanytsky, T. Mazurak, Y. Olevych // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – 6/6. – P. 50–57.

References

1. The role of cement in the 2050 low carbon economy. Cembureau, 64.

2. Schnejder M. (2018). Innovation and technical trends in cement production. 20. Internationale Baustofftagung, Weimar, 1, 75–80.

3. Sabbie A., Vanderley M., Sergio A., Arpad H. (2017). Carbon dioxide reduction potential in the global cement industry by 2050. Cement and Concrete Research, 114, 115–124.

4. Sanytsky M., Kropyvnytska T., Ivashchyshyn H., Rusyn B. (2017). Концепція низьковуглецевого розвитку в цементній промисловості. Будівельні матеріали і виробы [Building materials and products], 5–6, 10–13.

5. Scrivener K., John V., Gartner E. (2016). Eco-efficient cements, 64.

6. Shi C., Fernández A., Jiménez, Palomo A. (2011). New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. Cement and Concrete Research, 41(7), 750–763.

7. Krivenko P. (2017). Why Alkaline Activation – 60 Years of the Theory and Practice of Alkali-Activated Materials. Journal of Ceramic Science and Technology, 08[3], 323–334.

8. Sanytsky M. A., Sobol Kh. S., Markiv T. Ye. (2010). Модифіковані композиційні цементы. Lviv: Vydavnytstvo Lviv. Politekhniky, 132.

9. Sobol Kh. S. (2004). Концепція застосування модифікованих композиційних цементів у будівельному виробництві. Вісник НУ “Львівська політехніка”: Теорія і практика будівництва, 520, 179–182.

10. Dorazilová I., Bodnarová L., Hela R., Válek J. (2015). Portland-limestone cement and portland-composite cement (“green cement”) – properties and applicability for concrete production. 18. ibausil, Weimar, 117–122.

11. Krol A., Kuteranska J. (2015). Sklad i właściwości nowych cementów wieloskładnikowych CEM VI. Budownictwo, Technologie, Architektura, 3, 58–61.

12. Wolter A., Palm S. (2012). Aktuelle entwicklungen von multikompositzementen und ihren hauptbestandteilen. 18. ibausil, Weimar, 1, 0001–0011.

13. Sanytsky M. A., Kropyvnytska T. P., Kirakevych I. I., Rusyn B. H. (2013). Структуроутворення та міцність модифікованих мультимодальних композиційних цементів. Вісник державної академії будівництва і архітектури ODABA, 230–237.

14. Sanytsky M., Kropyvnytska T., Rusyn B., Geviuk I. (2014). Multimodal composite Portland-cements, modified with ultrafine mineral additives. Вісник НУ “Львівська політехніка”: Теорія і практика будівництва, 781, 158–162.

15. Sanytsky M., Kropyvnytska T.,

Kruts T., Horpynko O., Geviuk I. (2018). *Design of Rapid Hardening Quaternary Zeolite-Containing Portland-Composite Cements*. *Key Engineering Materials*, 761, 193–196.

12. 16. Sanytsky M. A. (1999). *Alkaline portland cements*. *Alkaline cements and concretes*. Kyiv, 315–336.

17. Krivenko P., Runova R., Sanytsky M., Rudenko I. (2015). *Alkaline cements: monograph*. Kyiv: Pub. “Osnova”, 448.

18. Zhang J., Wang Q., Wang Zh. (2016). *Optimizing design of high strength cement matrix with supplementary cementitious materials*. *Construction and Building Materials*, 120(1), 123–136.

19. Berra M., Carassiti F., Mangialardi T., Paolini A. E., Sebastiani M. (2012). *Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes*. *J. Construction and Building Materials*, 35, 666–675.

20. Land G., Stephan D. (2015). *Controlling cement hydration with nanoparticles*. *Cement and Concrete Composites*, 57, 64–67.

21. Sikora P., Elrahman M. A., Stephan D. (2018). *The Influence of Nanomaterials on the Thermal Resistance of Cement-Based Composites: A Review*. *Nanomaterials*, 8/ 465, 1–33.

22. Krivenko P., Sanytsky M., Kropyvnytska T. (2018). *Alkali-Sulfate Activated Blended Portland Cements*. *Solid State Phenomena*, 276, 9–14.

23. Plank J. (2015). *Concrete Admixtures – Where Are We Now and What Can We Expect in the Future?* 19 *Internationale Baustofftagung*, Weimar, 2, 11–17.

24. Marushchak U., Sanytsky M., Mazurak T., Olevych Y. (2016). *Research of nanomodified Portland cement compositions with high early age strength*. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6/6, 50–57.