

СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА

DOI: 10.34031/2071-7318-2024-9-7-8-24

^{1,*}Алфимова Н.И., ^{1,2}Левицкая К.М., ¹Елистраткин М.Ю., ^{1,2}Бухтияров И.Ю.¹Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова²Белгородский государственный национальный исследовательский университет

*E-mail: alfimovan@mail.ru

СУПЕРСУЛЬФАТИРОВАННЫЕ ЦЕМЕНТЫ: ОБЗОРНЫЙ АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ СВОЙСТВ, СЫРЬЯ, ПЕРСПЕКТИВ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ

Аннотация. В настоящее время актуальными являются исследования, направленные на разработку альтернативных вяжущих, которые могут частично или полностью заменить портландцемент. При этом приоритетами являются минимальное воздействие на экологию (в т.ч. пыление и выбросы CO₂), энергосбережение, рациональное природопользование за счёт утилизации техногенных отходов. Крайне перспективными с указанных позиций являются, суперсульфатированные цементы (ССЦ), которые на 80–85 % состоят из алюмосиликатного компонента; на 10–20 % из сульфатного компонента и 3–5 % щелочного активатора. Традиционным для ССЦ алюмосиликатным компонентом является доменный гранулированный шлак (ДГШ), однако в связи со снятием требований к содержанию в его составе оксида алюминия (не ниже 14 %), появилась возможность его частичной или полной замены другими техногенными или природными алюмосиликатными продуктами. В качестве сульфатного компонента вместо природного гипсосодержащего сырья все чаще рассматривается техногенное (фосфогипс, десульфуризационный гипс) как в форме дигидрата, так и в форме ангидрита и полугидрата. Благодаря такому составу и возможности использования в качестве основных компонентов отходов, данный вид цемента характеризуется значительно меньшими выбросами CO₂ в окружающую среду и энергетическими затратами на производство, в сравнении с портландцементом. В статье описаны особенности механизма гидратации ССЦ, предопределяющие его основные свойства: низкое тепловыделение, высокая стойкость в сульфатных и хлорных средах, кислотостойкость. Рассмотрены недостатки – длительные сроки твердения, пониженные показатели по морозостойкости, высокая скорость карбонизации. Описаны способы борьбы с недостатками ССЦ и перспективы дальнейших исследований.

Ключевые слова: суперсульфатированный цемент, доменный гранулированный шлак, фосфогипс, щелочной активатор, карбонизация

Введение. Одним из признаков развития экономики, является рост объемов строительства, влекущий за собой увеличение потребности в вяжущих материалах. Наиболее востребованным вяжущим остается цемент, спрос на который с каждым годом увеличивается. Общемировое производство цемента в 2022 году достигло 4160 млн. тонн, из них на долю России приходится 1,46 % [1]. При этом необходимо отметить, что, даже по самым приближенным оценкам, при производстве 1 тонны цемента в окружающую среду выделяется порядка 0,94 тонн CO₂ (примерно 3,4 млн. тон в год), что составляет 5–10 % от общемировых выбросов CO₂ в окружающую среду [2–4]. Кроме того, организация производства портландцемента и сам процесс отличается многостадийностью, пылеобразованием, высоким потреблением электроэнергии и металлоёмкостью [5–7].

В связи с этим все более актуальным становится вопрос о разработке альтернативных вяжущих, которые могут частично или полностью функционально заменить портландцемент, но

при этом их производство должно обеспечивать существенно меньший экологический прессинг и значительно меньшие энергетические затраты. Одним из перспективных вяжущих, полностью соответствующих обозначенным требованиям, является суперсульфатированный цемент (ССЦ, supersulfated cement), который не содержит или содержит в минимальном количестве (до 5%) портландцементный клинкер.

Суперсульфатированные цементы в основном состоят из тонкомолотого доменного гранулированного шлака (до 80–85 %), сульфатного компонента (10–20 %) и щелочного активатора (до 5 %). В качестве щелочного активатора можно использовать портландцементный клинкер или известь. Основными продуктами гидратации являются эттрингит и C-S-H [8–12].

Первый патент на данный вид вяжущего был получен в 1909 году в Германии Гансом Кюлем (Hans Kühl), именно он впервые обнаружил возможность активации молотого доменного гранулированного шлака сульфатами кальция [13]. Основным требованием, предъявляемым к шлакам,

пригодным для производства ССЦ, являлся их химический состав – шлаки должны были быть основными (т.е. с высоким содержанием $\text{CaO}+\text{MgO}$), при этом содержание оксида алюминия должно было быть в пределах 14–15 % [8]. При таком химическом составе шлаков обеспечивались высокие механические характеристики ССЦ. Обладая сопоставимой прочностью камня, по сравнению с обычным портландцементом, суперсульфатированный отличается повышенной сульфатостойкостью и низкой теплотой гидратации [8, 9].

После Второй мировой войны, из-за нехватки портландцемента ССЦ получил широкое распространение в Германии и Великобритании, на него был разработан стандарт, однако после изменения технологии производства чугуна, которое привело к снижению содержания оксида алюминия ниже допустимых значений, стандарт на ССЦ был отменен и на смену данному виду цемента пришел шлакопортландцемент [8].

В настоящее время в условиях повышенного внимания к экологическим аспектам и вопросам рационального природопользования суперсульфатированные цементы вновь привлекли внимание европейской научной общественности, на них разработан актуальный стандарт [14]. Необходимо отметить, что анализ отечественных литературных источников показал отсутствие информации о данном виде цемента.

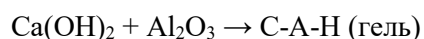
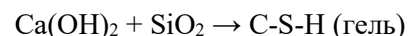
В связи с вышесказанным, целью данной статьи явилось обобщение результатов научных исследований в области суперсульфатированных цементов, а именно, анализ используемых для его производства сырьевых компонентов, меха-

низма твердения, свойств, достоинств и недостатков, а также определение направлений дальнейших исследований в области производства и применения суперсульфатированных цементов.

Методология. Литературный обзор проводился путем обработки, анализа и обобщения данных из открытых источников, представленных в коллекции классических полнотекстовых журналов издательства Elsevier на платформе ScienceDirect.

Основная часть.

1. Механизм твердения ССЦ. Твердение и набор прочности суперсульфатированного цемента происходит в значительной степени за счет целенаправленного образования этtringита. После затворения суперсульфатированного цемента водой, на первой стадии начинает происходить растворение сульфатного и клинкерного (щелочного) компонентов с образованием ионов OH^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , а также незначительного количества Al^{3+} , Si^{4+} и т. д., после чего образуется небольшое количество геля гидросиликата кальция (С-S-H) и геля гидроалюмината кальция (С-A-H):



Гель гидроалюмината кальция дополнительно может реагировать с ионами SO_4^{2-} с образованием этtringита (AFt ; $\text{C}_3\text{F}\cdot 3\text{CS}\cdot 32\text{H}$):

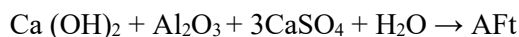


Графическое изображения процесса гидратации суперсульфатированного цемента представлено на рисунке 1.



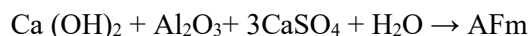
Рис. 1. Процесс гидратация суперсульфатированного цемента

В случае большого содержания ионов SO_4^{2-} в системе, этtringит может образоваться при взаимодействии сульфат ионов, алюминатной фаза шлака и гидроксидом кальция (СН):



Объем образовавшегося в системе этtringита будет зависит от ряда факторов – рН в поровом пространстве раствора, содержания Al_2O_3 в шлаке, условий твердения (температура, влажность), типа и содержания щелочного активатора и др.

Для растворения шлака необходимо создать определённую щелочность среды. Определяющим фактором, который будет оказывать влияние на образование этtringита и, как следствие, раннюю прочность ССЦ является рН раствора. При высоком значении рН содержание сульфат ионов в системе будет относительно низким, что будет способствовать образованию большого количества фаз С-S-H и С-A-H с последующим образованием моносульфата алюмината кальция (AFm; $C_3F \cdot C\bar{S} \cdot 12H$):



При низких значениях рН разложение шлака будет замедленным, и, как следствие, образование этtringита будет протекать очень медленно, что отрицательно скажется на прочности ССЦ.

Значения рН, которые обеспечивают оптимальное протекание процессов твердения ССЦ лежат в пределах 10,8 до 12,5 [10]

Еще одним определяющим фактором, напрямую влияющим на скорость образования и количество этtringита в системе твердеющего ССЦ, как уже отмечалось ранее, является содержание Al_2O_3 в шлаке. Начальная скорость растворения шлака, кроме рН среды, имеет прямую зависимость от количества оксида алюминия в его составе. У ССЦ, изготовленного с использованием низкоалюминатного шлака, образуется меньшее количество этtringита, что отрицательно сказывается на его прочности. Рекомендованное минимальное значение содержания оксида алюминия в шлаке должно составлять не менее 13 % [8–10].

Известно множество попыток оценить шлаки с помощью различных модулей [9], которые определяли исходя из количества оксидов, входящих в состав шлака. Наиболее широко, при оценке степени пригодности шлака для производства суперсульфатированно цемента, используется соотношение суммы оксидов кальция, магния и алюминия к оксиду кремния: $(CaO + MgO + Al_2O_3) / SiO_2$, которое должно быть не менее 1.

Условия твердения ССЦ также оказывают значительное влияние на свойства получаемого камня. В первую очередь, это обусловлено влиянием температуры и влажности на стабильность этtringита. В раннем возрасте этtringит стабилен при температуре равной 25 °С и влажности 11–100 %. При повышении температуры до 50–70 °С он становится нестабильным и, при карбонизации под воздействием CO_2 , может переходить в моносульфат [10]. При снижении относительной влажности прочность ССЦ падает. Также были проведены исследования по определению влияния типа воды (водопроводная, морская) на твердения ССЦ. Авторы [15], что на ранних сроках (3–7 суток) тип воды не оказывать влияние на прочность, негативное влияние морской воды начинает проявляться на более поздних сроках твердения (90 суток).

Большое влияние на гидратацию ССЦ оказывает тип и количество сульфатного компонента. Низкое содержание сульфата кальция (менее 10 %) и, как следствие, сульфат ионов может привести к образованию моносульфата алюминия, в тоже время при чрезмерном содержании – происходит пересыщение системы этtringитом, который выпадая в осадок покрывает поверхность частиц шлака. Также повышенное содержание этtringита в системе может привести к растрескиванию и снизить прочность конечного продукта.

Новообразования суперсульфатированного цемента в первые часы гидратации представлены в основном крупными кристаллами этtringита, которые обеспечивают начало схватывания и отвечают за раннюю прочность системы. Далее между зернами этtringита на поверхности зерен шлака начинают формироваться волокнистые или пластинчатые фазы CSH. Этtringит отвечает за прирост прочности системы в ранние сроки, в то время как CSH-фазы отвечают за набор прочности системы во все сроки твердения. Рост новообразований способствует постепенному уплотнению системы за счет прорастания AFt в CSH и заполнения им порового пространства [8, 10].

Многие исследователи отмечают, что ввиду особенностей структурообразования, цементный камень из ССЦ, по сравнению с обычным портландцементным, отличается большими значениями общей пористости, и, в частности, повышенным содержанием гелевых пор, однако – меньшим содержанием капиллярных пор среднего размера (50–100 нм). Это предопределяет его меньшую проницаемость и большую стойкость в агрессивных средах по сравнению с обычным портландцементом [10].

2. Сырьевые материалы

Алюмосиликатный компонент. Как уже отмечалось ранее, основным компонентом суперсульфатированного цемента является шлак, его доля в смеси составляет до 85 % по массе. Чаще всего для производства ССЦ используется доменный гранулированный шлак (ДГШ) [16–38]. При этом большое значение, как уже отмечалось ранее, имеет химический состав шлака, который оказывает большое влияние на прочностные характеристики конечного продукта. Так ССЦ на основе шлака с высоким содержанием Al_2O_3 и CaO отличается быстрой реакционной способностью и более высокими показателями предела прочности при сжатии [8].

В настоящее время рассматривается возможность частичной или полной замены ДГШ на другие виды шлаков такие как фосфатный шлак [34], кислородно-конвертерный шлак [35], ферроникелевый шлак [38]. В работе [36] 5 % ДГШ заменяется кварцевый порошок, а в работе [37] рассматривается возможность замены до 20 % ДГШ метаксаолином. И если кварцевый порошок выступает как инертный компонент, то метаксаолин участвует в процессах гидратации, и при замене им 5 % низкоглиноземистого шлака оказывает положительное влияние на физико-механические характеристики ССЦ. Авторы [37] отмечают, что оксид алюминия, входящий в состав оксида алюминия, вступает в реакцию с сульфатом кальция с образованием этtringита, что способствует уплотнению цементной матрицы и увеличению прочности на сжатие с 23 до 44 МПа.

Также в ряде работ в качестве алюмосиликатного сырья рассматривается вулканическая пемза [39, 40].

Необходимо отметить, что ССЦ на основе высокоглиноземистого доменного гранулированного шлака отличаются наибольшими показателями прочности при сжатии, однако частичная или полная его замена на другие виды сырья, позволит существенно расширить сырьевую базу для производства суперсульфатированного цемента, снизить его себестоимость, энергоёмкость и логистические расходы.

Помимо химического состава большое влияние на свойства ССЦ оказывает дисперсность алюмосиликатного компонента. Рост удельной поверхности алюмосиликатного компонента повышает его реакционную способность, что положительно отражается на прочности ССЦ как на ранних, так и на поздних сроках твердения [39].

Сульфатный компонент. В основном для производства суперсульфатированного цемента сульфатный компонент используется в виде дигидрата сульфата кальция, ангидрита и, реже, в

виде полугидрата. Если изначально использовалось природное гипсосодержащее сырьё [15–18, 36, 37], то сейчас все больше исследований направлено на поиск возможности использования в качестве источника сульфата кальция гипсосодержащих отходов промышленности [21–40], в частности фосфогипса [21–35] – как одного из самых крупнотонажных в мире. При этом рассматривалось использование фосфогипса как форме дигидрата сульфата кальция [21–24, 28], так и в форме полугидрата [24, 29, 30, 35, 39] и ангидрита [24–27, 34].

Так, в исследовании [24] авторы показали, что ССЦ, полученный с использованием термообработанного фосфогипса, имеет более высокие физико-механические характеристики по отношению к ССЦ, изготовленному с использованием дигидрата. При этом температура и длительность термообработки также отражается на свойствах ССЦ. Наилучшие показатели прочности на ранней (3 суток – 20,3 МПа) и поздней стадиях (90 суток – 53,9 МПа) были достигнуты при использовании ФГ, термообработанного при температуре 600°C в течение 2 часов. Наиболее коротким началом (55 мин) и концом (325 мин) схватывания обладал ССЦ, полученный при использовании ФГ термообработанного при температуре 350°C в течение 2 часов.

В качестве положительного момента использования полугидрата, кроме более коротких сроков схватывания, можно отметить ощутимо меньшие энергетическими затраты на его получение путем обжига в сравнении с ангидритом.

Также отмечается, что использование фосфогипса способствует образованию этtringита на более поздних сроках твердения, что, при его оптимальном содержании, обеспечивает формирование более плотной структуры композита по отношению к ССЦ, изготовленному с использованием природного гипсового сырья [10]. Однако необходимо отметить, что фосфогипс, являясь отходом производства, отличается не только непостоянным химическим составом, но и содержит большое количество примесей, которые могут существенно влиять на процесс гидратации ССЦ. Так, в ряде исследований было установлено, что растворимый фосфор, может налипать на поверхность частиц суперсульфатированного цемента замедляя тем самым его гидратацию [10].

При обжиге фосфогипса вредные примеси удаляются и использование его в виде ангидрита и полугидрата не отражается на процессе гидратации. В тоже время, использование ФГ в виде дигидрата будет требовать дополнительных исследований по установлению влияния примесей

на процессы гидратации ССЦ и разработки мероприятий по нейтрализации негативного влияния. Например, в работе [25] показано, что нейтрализация ФГ 4-% раствором извести, положительно сказывается на физико-механических характеристиках ССЦ, а также способствует ускорению начала гидратации.

Щелочной активатор. Основным активатором, который используется для производства ССЦ является портландцементный клинкер [16, 17, 21–27] или товарный портландцемент [18, 19, 32, 34–37, 39, 40]. Также известны исследования по применению негашеной [39, 40] и гашеной извести [28, 31], а также клинкера высокобелитового сульфоалюминатного цемента [20]. Кроме того, в качестве щелочного активатора рассматривались некоторые техногенные продукты, содержащие в своем составе большое количество СаО, такие как стальной шлак [29, 30, 40] и карбидный шлак [38], а также красный шлак (твёрдые отходы процесса Байера, промышленного процесса обработки боксита для поставки оксида

алюминия как сырья для электролиза алюминия) сочетании с гидроксидом кальция [31].

Как уже отмечалось ранее, большое значение имеет количество щелочного активатора в системе. В частности, его чрезмерное количество может привести к растрескиванию цементного камня за счет интенсивного образования этtringита. При использовании низкоактивных шлаков, для интенсификации процессов гидратации, рекомендуется применять более сильные активаторы, поскольку они повышают рН порового раствора и, таким образом, способствуют его более активному растворению.

На основе собранной информации о составах суперсульфатированного цемента, была сформирована сводная таблица 1. Анализ приведённых в ней результатов позволяет сделать вывод, что наиболее часто в качестве алюмосиликатного сырья рассматривается доменный гранулированный шлак, в качестве сульфатного компонента – фосфогипс различных модификаций, а в качестве щелочного активатора – портландцементный клинкер.

Таблица 1

Вещественный состав известных суперсульфатированных цементов

Содержание (% масс) и вид алюмосиликатного компонента	Содержание (% масс) и вид сульфатного компонента	Содержание (% масс) и вид щелочного компонента	Содержание (% от массы основных компонентов) и вид добавки	Источник
79–84,5 % доменный гранулированный шлак	15 % природный гипс	0,5; 1; 3; 5 % портландцементный клинкер	1% по массе нанокремнезем, поликабоксилатный суперпластификатор	[16]
82; 84 % доменный г ранулированный шлак	15 % природный гипс	1; 3 % портландцементный клинкер	1; 3% по массе Нанокремнезем, суперсульфатиро- ванный нафталин	[17]
85 % доменный гранулированный шлак	10 % ангидрит, полученный обжигом природного гипса	5 % портландцемент	–	[18]
50 % доменный гранулированный шлак	46 % ангидрит, полученный обжигом природного гипса	4 % портландцемент	–	[19]
80 % доменный гранулированный шлак	15 % природный ангидрит	5 % клинкер высокобе- литного сульфоалюминат- ного цемента	–	[20]
80 % доменный гранулированный шлак	15 % фосфогипс (дигидрат)	5 % портландцементный клинкер	–	[21]
82 % доменный гранулированный шлак	15 % фосфогипс (дигидрат, нейтрализованный известью)	3 % портландцементный клинкер	–	[22]

Содержание (% масс) и вид алумосиликатного компонента	Содержание (% масс) и вид сульфатного компонента	Содержание (% масс) и вид щелочного компонента	Содержание (% от массы основных компонентов) и вид добавки	Источник
80 % доменный гранулированный шлак	15 % фосфогипс (полугидрат)	5 % портландцементный клинкер	–	[23]
80 % доменный гранулированный шлак	15 % фосфогипс (дигидрат, полугидрат, ангидрит)	5 % портландцементный клинкер	–	[24]
81 % доменный гранулированный шлак	15 % фосфогипс (ангидрит, нейтрализованный известью дигидрат)	3 % портландцементный клинкер	1 % алюминатный цемент	[25]
85 % доменный гранулированный шлак	10 % фосфогипс (ангидрит)	5 % портландцементный клинкер	–	[15]
85 % доменный гранулированный шлак	15 % фосфогипс (ангидрит)	8 % от массы портландцементный клинкер	–	[26], [27]
70–95 % доменный гранулированный шлак	0–25 % фосфогипс (полугидрат)	5; 10 % гашеная известь	–	[28]
42,5–50 % доменный гранулированный шлак	45 % фосфогипс (полугидрат)	7,5–15 % стальной шлак 5 % портландцементный	–	[29]
45 % доменный гранулированный шлак	45 % фосфогипс (полугидрат)	10 % стальной шлак	1; 3; 5; 7; 9 % затравки эттрингита	[30]
68,5 % доменный гранулированный шлака	20 % десульфуризационный гипс (дигидрат)	10 % красный шлам 1,5 % гидроксид кальция	синтезированные методом спекания монокальциевые силикаты	[31]
75 % доменный гранулированный шлак	20 % десульфуризационный гипс (полугидрат)	5 % портландцемент	0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1% глюконата натрия, тартрата натрия, цитрата натрия, лактата натрия	[32]
75 % доменный гранулированный шлак	20 % десульфуризационный гипс (полугидрат)	5 % портландцемент	1; 2 % лактата натрия	[33]
75 % доменный гранулированный шлак	15 % фосфогипс (ангидрит, полугидрат)	10 % портландцемент	замедлители схватывания 0,1 % бура 0,2 % винная кислота	[34]
65 % доменный гранулированный шлак + 10 % фосфатный шлак				
60; 70 % доменный гранулированный шлака 10; 20 % кислородно- конвертерного шлака	20 % десульфуризационный гипс	0,5–3 % (от основной массы) портландцемент	–	[35]

Содержание (% масс) и вид алумосиликатного компонента	Содержание (% масс) и вид сульфатного компонента	Содержание (% масс) и вид щелочного компонента	Содержание (% от массы основных компонентов) и вид добавки	Источник
77; 78;79; 80 % доменный гранулированный шлак 5 % кварцевый порошок	10 % природный гипс	5 % портландцемент	0; 1; 2; 3 % нанокремнезем, нафталиновый суперплатификатор	[36]
60-80 % доменный гранулированный шлака 0–20 % метаксаолин	15 % ангидрит, полученный обжигом природного гипса	5 % портландцемент	–	[37]
67,5; 77,5 % ферроникелевый шлак	15; 25 % фосфогипс (полугидрат)	7,5 % карбидный шлак	–	[38]
70, 75 % вулканическая пемза	5, 10 % ангидрит как побочный продукт производства плавиковой кислоты	20 % негашеная известь 20 % портландцемент	–	[39]
65 % вулканическая пемза	15 % ангидрит как побочный продукт производства плавиковой кислоты	20 % негашеная известь	–	[40]

3. Свойства

Скорость гидратации и теплота выделения. Согласно требованиям стандарта EN 15743 [14] начало гидратации должно составлять более 75, 60 и 45 мин для классов прочности 32,5 Н, 42,5 Н и 52,5 Н соответственно. Зачастую начало схватывания ССЦ значительно длиннее чем у портландцемента и согласно исследованиям составляет от 1 до 10 часов [10, 23, 15].

Также, как и у портландцемента процесс гидратации суперсульфатированного цемента состоит из пяти периодов [10, 11].

I – преиндукционный – характеризуется растворением алюминатов и сульфатов из состава ССЦ в воде и ростом теплоты гидратации в данный период (2–3 ч);

II – индукционный – характеризуется формированием на поверхности шлака гидратной пленки из новообразований, снижением растворимости алюминатов из-за присутствия сульфатов, и, как следствие, резкого снижения тепловыделения (18–21 ч);

III – период ускоренного твердения – характеризуется ростом щелочности системы и разрушением поверхности шлака под действием OH^- , в следствии чего образуется большое количество активных SiO_2 и Al_2O_3 и, как следствие, ионов Al^{3+} и Si^+ , что в свою очередь приводит к образованию геля CSH и CAN , и под действием SO_4^{2-} эттрингита (9–11 ч);

IV – период замедления – характеризуется ростом продуктов гидратации и уплотнением

структуры, при этом интенсивность гидратационного тепловыделения снижается (20–23 ч);

V – период стабилизации – характеризуется дальнейшим уплотнением структуры, что препятствует проникновению воды в глубь системы и участию ее в процессах гидратации, и приводит к медленному стабильному течению процесса гидратации (более 12 ч).

Особенности процесса гидратации суперсульфатированного цемента предопределяют более низкое общее количество выделяющейся теплоты, по сравнению с портландцементом [8, 9, 10].

Для ускорения начала схватывания рядом исследователей рассматривалось введение в состав ССЦ активаторов твердения таких как затравки эттрингита [29], алумосиликатный цемент [25], нанокремнезем [16, 36].

Так, в частности, авторами [30] показано, что введение в систему, состоящую из ДГШ (45 %), стального шлака (45 %) и фосфогипса в форме дигидрата (10 %), затравок эттрингита, синтезированных методом отдельных стадий зародышеобразования и старения, в количестве 1, 3, 5, 7, 9 %, способствует сокращению, как начала, так и конца схватывания. Например, введение 7% затравки AFt сократило время окончательного схватывания с 1625 минут до 1030 минут, при этом тепловыделение за 24 часа увеличилось на 648 % по сравнению с эталоном, что свидетельствует о положительном влиянии затравок на процессы гидратации. Если затравки

этtringита начинают влиять на скорость гидратации на ранних стадиях, то нанокремнезем проявляется себя на более поздних сроках твердения [16, 36].

Также на скорость гидратации и тепловыделение оказывает влияние удельная поверхность суперсульфатированного цемента. В исследовании [41], было установлено, что процесс гидратации ССЦ можно ускорить путем его измельчения. Увеличение удельной поверхности ССЦ с 300 м²/кг до 500 м²/кг способствует существенному сокращению времени индукционного периода и росту тепловыделения – с 75,76 Дж/г максимальное до 108,70 Дж/г, что свидетельствует об ускорении процесса гидратации.

Предел прочности при сжатии. Согласно литературным данным предел прочности при сжатии суперсульфатированного цементного камня лежит в широких пределах от 20 до 90 МПа. При этом, в начальный период твердения, ССЦ по сравнению с обычным портландцементом отличается более низким набором прочности, которая на 3 суток в среднем составляет порядка 5 МПа. Медленный набор прочности на ранних сроках (3–7 суток), в первую очередь обусловлен низкой реакционной способностью шлака по сравнению с клинкерными минералами. Однако к 28 суткам предел прочности ССЦ достигает значений портландцемента [10]. Ранее уже отмечались факторы влияющие на значение прочности ССЦ – вид алюмосиликатного сырья, его химический состав и удельная поверхность [16, 41]; вид и количество щелочного активатора; условия твердения (температура и влажность) [18].

Введение в состав затравок этtringита и нанокремнезема, положительно отражается не только на сроках схватывания, но и способствует росту прочности ССЦ [30, 36]. В частности, введение 1 %, 3 %, 5 %, 7 % и 9 % затравки АFt привело к росту прочности ССЦ в возрасте 3 суток с 0,6 МПа до 4,5 МПа, 7,6 МПа, 11,1 МПа, 15,7 МПа и 18,3 МПа соответственно. За 28 суток прочность увеличилась с 27,0 МПа до 38,9 МПа, 40,5 МПа, 45,1 МПа, 68,0 МПа и 68,7 МПа. Через 90 дней прочность возросла с 47 МПа до 63 МПа, 64 МПа, 62 МПа 88 МПа и 94 МПа соответственно [30]. Авторы [30] отмечают, что максимальный процентный прирост прочности наблюдается на 3 суток и со временем постепенно снижается.

При использовании в качестве активатора твердения нанокремнезема в количестве 1 %, 2 % и 3 %, имеет место аналогичная картина: максимальный прирост прочности наблюдается на первые сутки твердения и составляет 71 %, 600 % и 949 % соответственно. В тоже время через 90

дней прирост по сравнению с ССЦ без НК составил 35 %, 82 % и 106 % соответственно [36].

Стойкость в агрессивных средах. Суперсульфатированный цемент обладает более высокими показателями сульфатостойкости по сравнению с портландцементом [21, 23, 26, 32]. В первую очередь это обусловлено тем, что продукты гидратации портландцемента Ca(OH)₂ и алюминаты вступают во взаимодействия с ионами (SO₄²⁻) агрессивной среды с образованием гипса и этtringита, расширение которых приводит к возникновению внутренних напряжений и растрескиванию цементного камня и, как следствие, снижению его механических характеристик. В тоже время ССЦ отличается низким содержанием Ca(OH)₂ и высоким содержанием сульфатов и алюминатов, обеспечивающих контролируемое образование этtringита, что предотвращает отрицательное воздействие поступающих извне сульфат ионов. Также выявлено [23, 32], что суперсульфатированный цемент проявляет себя лучше при воздействии кислотнo-сульфатной агрессивной среды (HCl–Na₂SO₄).

Так [23] установлено, что в портландцементе Ca(OH)₂ вступает в реакцию с ионами H⁺ и SO₄²⁻ с образованием определенного количества гипса, расширение которого приводит к растрескиванию и разрушению цементного камня. В тоже время, несмотря на то, что под воздействием комбинированной агрессивной среды в ССЦ этtringит разлагается, а CSH декальцинируется с образованием гипса, вызывая отслоение и повреждение, распределение пор по размерам у ССЦ оказывается более благоприятным, чем у портландцемента, и обеспечивает лучшую стойкость в условиях кислотнo-сульфатной коррозии.

В тоже время суперсульфатированный цемент по сравнению с портландцементом отличаются более низкой стойкостью к воздействию сульфатов магния [26]. В первую очередь это связано со снижением pH среды под воздействием Mg(OH)₂, что приводит к уменьшению образования этtringита и стимулированию декальцинации CSH с высвобождением Ca(OH)₂. В ходе этого процесса происходит полное замещения ионов Ca⁺ ионами Mg⁺ с образованием фаз M-S-H, которые отличаются низкими значениями механической прочности. При этом в цементующей матрице наблюдается увеличение количества гипса и брусита (MgSO₄·nH₂O), вызывающих коагуляцию пор и замедляющих дальнейшую деструкцию. В системе ССЦ коррозионные процессы протекают более активно из-за низкого содержания портландита, что снижает образование брусита, выполняю-

щего роль кольтманта, замедляющего проникновение ионов магния запускающих процесс декальцинации CSH. При этом авторы [26] отмечают, что увеличение содержания активаторов твердения делает ССЦ ещё более восприимчивыми к данному виду коррозии.

Суперсульфатированные цементы, по сравнению с портландцементом, также имеют более высокие показатели стойкости к проникновению ионов хлора [27]. Это обусловлено тем, что матрица ССЦ состоящая в основном из ДГШ, отличающегося более низкой электропроводимостью по сравнению с портландцементных клинкером, предопределяет низкую степень проникновения хлорид-ионов. Авторы [27] отмечают, что глубина проникновения хлорной агрессивной среды на 90 % ниже чем у обычного портландцемента.

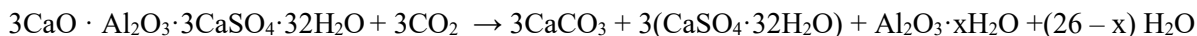
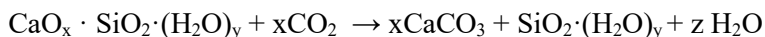
Морозостойкость. Суперсульфатированные цементы отличаются более низкими значениями по морозостойкости по сравнению с обычным портландцементом. Ряд исследователей придерживается мнения, что, в первую очередь, это связано с его восприимчивостью к карбонизации и образования CaCO_3 в виде нестабильного арагонита во время циклов попеременного замораживания оттаивания. Также высказывается предположение, что кристаллические фазы камня на основе ССЦ значительно различаются по коэффициенту расширения/сжатия при изменении температуры, что может привести к несоответствию объемов кристаллической и гелевой фаз при замораживании и оттаивании. Повысить морозостойкость ССЦ можно за счет уплотнения его структуры – уменьшения предельного размера пор и увеличения содержания микропор (<20 нм) [17, 33].

В работе [33, 34] установили возможность повышения плотности и, как следствие, морозостойкости суперсульфатированных цементов за счет введения в их состав слабых солей (лактат натрия (60 % раствор), глюконат натрия, тартрат

натрия и цитрат натрия). Принцип действия слабых солей базируется на динамическом регулировании pH порового пространства суперсульфатированного цемента – высокое значение pH на ранней стадии гидратации обеспечивает быстрое растворение шлака и гипса, однако, для дальнейшего устойчивого роста AFt по ходу реакции pH должен снижаться до определенного значения. Авторы [34] отмечают, что введение в состав ССЦ слабых солей, обеспечивает регулирование pH порового пространства, с образованием большего количества продуктов гидратации, что предопределяет снижение пористости системы и, как следствие, способствует повышению его морозостойкости.

В работе [17] показано, что введение в состав ССЦ нанокремнезема также способствует повышению его морозостойкости. За счет уменьшения соотношения капиллярных пор и пор воздушовлечения, обеспечивается формирование более оптимальной пористости системы, что обеспечивает снижение внутренних напряжений в ходе попеременного замораживания оттаивания.

Карбонизация. Одним из основных недостатков суперсульфатированного цемента является его склонности к быстрой карбонизации [22, 26, 31, 33]. Как указывалось ранее, щелочной компонент, входящий в состав ССЦ, способствует растворению шлака, увеличивая концентрацию ионов Ca^{2+} , Al^{3+} и SiO_4^{2-} , а гипс связывает ионы SiO_4^{2-} и Ca^{2+} в результате чего образуется этtringит и CSH. Однако расход щелочи на активацию шлака, снижает щелочность порового пространства камня, делая его более восприимчивым к карбонизации [33]. Из-за низкого содержания в ССЦ портландита pH гидратной системы находится в пределах 11,5–12,0 [9]. При таком значении pH продукты гидратации гель CSH и этtringит реагируют непосредственно с CO_2 . Для гелей CSH карбонизация представляет собой постепенный процесс декальцинации:



В итоге скорость процесса карбонизации ССЦ оказывается значительно выше чем у портландцемента. При карбонизации портландцемента наблюдается прирост прочности, в то время как у суперсульфатированного – снижение. Это обусловлено тем, что карбонизация продуктов гидратации ССЦ приводит к ухудшению его микроструктуры за счет уменьшения мольного объема твердого вещества и роста общей пористости системы [19].

В настоящее время существует два основных пути защиты суперсульфатированных цементов от карбонизации. Первый заключается в защите поверхности от внешнего воздействия путем нанесения различных покрытий; второй предполагает использование различных минеральных и химических добавок [16, 17, 32, 33, 36], которые оказывают положительное влияние на макроструктуру ССЦ снижая его проницаемость.

Выбросы CO₂. Как известно, источником CO₂ при производстве портландцемента являются сырьевые компоненты портландцементного клинкера (CaCO₃, MgCO₃ [10, 42–44]), а также топливо, затрачиваемое на процесс обжига и генерацию электроэнергии, используемой для помола сырья и конечного продукта, и другие технологические нужды.

$$R_{\text{ПЦ}} = 95\% \cdot R_{\text{К}} + R_{\text{П}} = 0,95 \cdot (533,13 + 11,15 + 0,08 + 202,3 + 35,06) + 21,811 = \\ = 782,49 + 21,811 = 765,1765 \text{ кг CO}_2/\text{т}$$

В работе [10] приведен расчет, в котором сравниваются выбросы CO₂ при производстве портландцемента и суперсульфатированного цемента. Так авторы [10] отмечают, что общие выбросы углекислого на одну тонну портландцементного клинкера (R_{ПЦ}) составляют ≈765,2 кг и рассчитывают исходя из суммы выбросов, образующихся при производстве клинкера (R_К) и при его помоле (R_П) (1):

Таблица 2

Выбросы CO₂ на 1 т портландцементного клинкера

Источник	Количество CO ₂ кг/на тонну цемента
Сырье	
Разложения карбонатных минералов	533,13
Сжигание органического углерода	11,15
Разложения цементной пыли	0,08
Топливо/энергия	
Электроэнергия на обжиг	35,06
Сжигание угля при обжиге	202,3
Электроэнергия на помол портландцементного клинкера	21,811

При этом выбросы CO₂ при производстве ССЦ будут представлять из себя сумму выбросов, образующихся в ходе производства порт-

ландцемента, с учетом его 5 % содержания в составе ССЦ и выбросов, образующихся при помоле ДГШ (R_{ДГШ}), которая с учетом его содержания в смеси 80 % составляет 28 кг CO₂/т :

$$R_{\text{ПЦ}} = 5\% \cdot (R_{\text{К}} + R_{\text{П}}) + R_{\text{ДГШ}} = 0,05 \cdot (782,49 + 21,811) + 28 = 68,215 \text{ кг CO}_2/\text{т}$$

Необходимо отметить, что выбросы CO₂ при помоле 15% гипса не учитываются, что обусловлено его меньшей твердостью, и значительно более быстрым помолом в сравнении с портландцементным клинкером. Даже с учётом такого упрощения, из расчета видно, что выбросы углекислого газа при производстве суперсульфатированного цемента на 91 % ниже чем при производстве портландцемента. В совокупности с возможностью использования для производства ССЦ отходов, это делает данный вид цемента более предпочтительным с точки зрения экологии, рационального природопользования и энергосбережения, в соответствии с Приоритетными направлениями развития науки, технологий и техники в Российской Федерации.

Выводы

1. Суперсульфатированный цемент благодаря тому, что он в значительной степени изготавливается из распространенных крупнотонажных техногенных отходов (шлак, фосфогипс и т.д.) соответствует технологическим приоритетам РФ и имеет перспективы внедрения в практику строительства. Это, с учетом отсутствия в литературных источниках сведений о разработке

составов суперсульфатированных цементов российскими исследователями, делает разработки в области ССЦ крайне актуальными.

2. Если ранее к шлаку для его производства ССЦ предъявлялись требования по достаточно высокому минимальному содержанию оксида алюминия, то современные исследования подтверждают возможность получения ССЦ с высокими механическими характеристиками из шлака с содержанием оксида алюминия менее 10 %. Кроме того, доменный гранулированный шлак может быть частично или полностью заменён другими видами алюмосиликатного сырья, что обеспечивает существенное расширение сырьевой базы суперсульфатированного цемента и актуализирует перспективу дальнейших исследований, направленных на поиск новых нетрадиционных видов алюмосиликатного сырья природного и техногенного генезиса.

3. Большой практический интерес представляет перспективность использования гипсосодержащих отходов, в частности фосфогипса как наиболее крупнотонажного, в качестве сульфатного компонента для производства ССЦ. При этом, в отличие от природного гипсового сырья,

фосфогипс отличается достаточно высокой изначальной дисперсностью, что позволяет снизить или исключить из общего баланса затраты на его помол. Рядом исследований подтверждается, что использование фосфогипса позволяет получить физико-механические характеристики конечного продукта лучше, чем при использовании природного гипсосодержащего сырья. Однако, многочисленные исследования фосфогипса показали, что особенности организации технологического процесса получения ортофосфорной кислоты, побочным продуктом производства которого является ФГ, оказывают существенное значение на его текстурно-морфологические характеристики, химический состав и рН, варьирующийся в широких пределах от 3,5 до 12. В случае использования ФГ в качестве компонента ССЦ, данные факторы могут оказывать влияние на рН порового пространства, процессы гидратации и, как следствие, механические характеристики затвердевшего камня. Также необходимо отметить, что ангидрит полученный из фосфогипса, в зависимости от источника отхода, может обладать или не обладать способностью к самостоятельному твердению, что также может оказывать влияние на процессы структурообразования суперсульфатированного цемента, его прочность и стойкость в агрессивных средах. Изучение влияния фосфогипсов, взятых из различных источников, на свойства ССЦ, имеет большое практическое значение как с позиции выявления критических факторов, оказывающих это воздействие, так и с позиции оптимизации рецептурно-технологических параметров с учетом данных факторов.

4. К основным достоинствам бетонов на суперсульфатированных цементах можно отнести его высокую стойкость в условиях сульфатной (кроме сульфата магния) и хлоридной коррозии и низкую теплоту гидратации, что делает возможным использование таких бетонов в массивных морских, гидротехнических и очистных сооружениях. Также ССЦ, в сравнении с портландцементом, отличается меньшими (на 91 %) выбросами CO₂ при его производстве. Все это, в совокупности с возможностью использования в качестве сырья отходов, делает данный вид цемента более предпочтительным с точки зрения экологии, рационального природопользования и энергосбережения.

5. Основными недостатками суперсульфатированных цементов и бетонов на их основе является пониженная морозостойкость и высокая склонность к карбонизации. Основными принципами борьбы с этими недостатками является снижение проницаемости ССЦ путем повышения его плотности, за счет использования различных технологических приемов и введения различных

видов химических добавок, способствующих повышению плотности системы. Так как в данном направлении было исследовано ограниченное количество модификаторов (нанокремнезем, лактат натрия, глюконат натрия, тартрат натрия и цитрат натрия), актуальным является расширение номенклатуры данного вида добавок.

Источник финансирования. Статья подготовлена в рамках выполнения государственного задания на создание в 2021 году новых лабораторий, в том числе под руководством молодых перспективных исследователей национального проекта «Наука и университеты», по научной теме *Разработка и развитие научно-технологических основ создания комплексной технологии переработки гипсосодержащих отходов различных промышленных предприятий и поиск новых способов применения продуктов переработки (FZWG-2024-0001), при административной поддержке Научно-образовательного центра мирового уровня «Инновационные решения в АПК» (г. Белгород).*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Xiang Q., Pan H., Ma X., Yang M., Lyu Y., Zhang X., Shui W., Liao W., Xiao Y., Wu J., Zhang Y., Xu M. Impacts of energy-saving and emission-reduction on sustainability of cement production // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2024. Vol. 191. 114089. DOI: 10.1016/j.rser.2023.114089.
2. Supriya, Chaudhury, R., Sharma, U., Thapliyal, P.C., Singh, L.P. Low-CO₂ emission strategies to achieve net zero target in cement sector // *Journal of Cleaner Production*. 2023. 417. 137466. DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.137466
3. Rashad A.M. Potential use of phosphogypsum in alkali-activated fly ash under the effects of elevated temperatures and thermal shock cycles // *Journal of Cleaner Production*. 2015. 87. 717–725. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.09.080
4. Miller S.A., Habert G., Myers R.J., Harvey J.T. Achieving net zero greenhouse gas emissions in the cement industry via value chain mitigation strategies // *One Earth*. 2021. 4(10). 1398–1411. DOI: 10.1016/j.oneear.2021.09.011.
5. Потапова Е.Н., Гусева Т.В., Тихонова И.О., Канишев А.С., Кемп Р.Г. Производство цемента: аспекты повышения ресурсоэффективности и снижения негативного воздействия на окружающую среду // *Строительные материалы*. 2020. № 9. С. 15–20. DOI 10.31659/0585-430X-2020-784-9-15-20
6. Жадановский Б.В., Исафилов К.А., Ахмедов А.К. Прямые и косвенные энергозатраты при производстве бетонных и железобетонных изделий, конструкций и сооружений // *Системные технологии*. 2018. №1 (26). С. 118–120.

7. Madlool N.A., Saidur R., Rahim N.A., Kamalisarvestani M. An overview of energy savings measures for cement industries // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. Vol. 19. Pp. 18–29. DOI: 10.1016/j.rser.2012.10.046.
8. Juenger M.C.G., Winnefeld F., Provis J.L., Ideker J.H. Advances in alternative cementitious binders // *Cement and Concrete Research*. 2011. Vol. 41(12). Pp. 1232–1243. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.11.012.
9. Gruskovnjak A., Lothenbach B., Winnefeld F., Figi R., Ko S.-C., Adler M., Mäder U. Hydration mechanisms of super sulphated slag cement // *Cement and Concrete Research*. 2008. Vol. 38(7). Pp. 983–992. DOI: 10.1016/j.cemconres.2008.03.004
10. Wu Q., Xue Q., Yu Z. Research status of super sulfate cement // *Journal of Cleaner Production*. 2021. Vol. 294. 126228. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.126228
11. Yazıcı H., Yardımcı M. Y., Yiğiter H., Aydın S., Türkel S. Mechanical properties of reactive powder concrete containing high volumes of ground granulated blast furnace slag // *Cement and Concrete Composites*. 2010. Vol. 32(8). Pp. 639–648. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2010.07.005.
12. Алфимова Н.И., Левицкая К.М., Бурьянов А.Ф. Использование фосфогипса как сырья для производства многокомпонентных вяжущих и сульфаломиноатных цементов // *Региональная архитектора и строительство*. 2024. №2 (59). С. 30–46. DOI: 10.54734/20722958_2024_2_30
13. Kühl H. Verfahren zur Herstellung von Zement aus Hochofenschlacke, German Patent No. 237777, December 23, 1908.
14. EN 15743, Supersulfated cement-composition, specification and conformity criteria, European Committee for Standardization (CEN), Brussels, Belgium, 2010.
15. Erdem E., Ölmez H. The mechanical properties of supersulphated cement containing phosphogypsum // *Cement and Concrete Research*. 1993. Vol. 23, Iss. 1. Pp. 115–121. DOI: 10.1016/0008-8846(93)90141-U
16. Cai T., Hou P., Chen H., Zhao P., Du P., Wang S., Zhou X., Wang X., Cheng X. Effects of nanosilica on supersulfated cements of different clinker-activation degree // *Construction and Building Materials*. 2023. Vol. 365. 130118. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.130118
17. Wang R., Li B., Chen H., Li Q., Huang Y., Zhao P., Tchakouté H.K., Mapesu P., Hou P., Cheng X. Improving the frost-resistance performance of supersulfated cement by reducing the crystalline-to-gel ratio through the addition of nano-SiO₂ // *Construction and Building Materials*. 2024. Vol. 424. 135872. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2024.135872
18. Angulski da Luz C., Hooton R.D. Influence of curing temperature on the process of hydration of supersulfated cements at early age // *Cement and Concrete Research*. 2015. Vol. 77. Pp. 69–75. DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.07.002.
19. Xie Y., Sun T., Shui Z., Ding C., Li W. The impact of carbonation at different CO₂ concentrations on the microstructure of phosphogypsum-based supersulfated cement paste // *Construction and Building Materials*. 2022. Vol. 340. 127823. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.127823
20. Sun Z., Nie S., Zhou J., Li H., Chen Z., Xu M., Mu R., Wang Y. Hydration mechanism of calcium sulfoaluminate-activated supersulfated cement // *Journal of Cleaner Production*. 2022. Vol. 333. 130094. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.130094
21. Wang L., Gao Z., Gao F., Li X., Chang S., Liu S. Comparing study on the evolution characteristics of performance and microstructure between Portland slag cement and supersulfated cement under chemical attacks // *Construction and Building Materials*. 2024. Vol. 425. 135969. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2024.135969
22. Yu B., Fang Z., Gao Y., Yang W., Wang C., Zhou S. Carbonation of supersulfated cement concrete after 8 years of natural exposure // *Cement and Concrete Composites*. 2023. Vol. 142. 105165. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2023.105165
23. Chang S., Gao F., Wang L., Jin Q., Liu S., Wan L. Deterioration mechanism of supersulfated cement paste exposed to sulfate attack and combined acid-sulfate attack, *Construction and Building Materials*. 2024. Vol. 414. 134978. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2024.134978
24. Liu S., Ouyang J., Ren J. Mechanism of calcination modification of phosphogypsum and its effect on the hydration properties of phosphogypsum-based supersulfated cement // *Construction and Building Materials*, 2020. Vol.243. 118226. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118226
25. Liu S., Wang L., Yu B. Effect of modified phosphogypsum on the hydration properties of the phosphogypsum-based supersulfated cement // *Construction and Building Materials*, 2019. Vol. 214. Pp. 9–16. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.04.052
26. Pinto S.R., Angulski da Luz C., Munhoz G.S., Medeiros-Junior R.A. Durability of phosphogypsum-based supersulfated cement mortar against external attack by sodium and magnesium sulfate // *Cement and Concrete Research*. 2020. Vol. 136. 106172. DOI: 10.1016/j.cemconres.2020.106172
27. Pinto S.R., Angulski da Luz C., Munhoz G.S., Medeiros-Junior R.A. Resistance of phosphogypsum-based supersulfated cement to carbona-

tion and chloride ingress // *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 263. 120640. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120640

28. Liao Y., Yao J., Deng F., Li H., Wang K., Tang S. Hydration behavior and strength development of supersulfated cement prepared by calcined phosphogypsum and slaked lime // *Journal of Building Engineering*. 2023. Vol. 80. 108075. DOI: 10.1016/j.jobe.2023.108075

29. Ouyang G., Li Z., Sun T., Ye Z., Deng Y., Li W. Greener phosphogypsum-based all-solid-waste cementitious binder with steel slag activation: Hydration, mechanical properties and durability // *Journal of Cleaner Production*. 2024. Vol. 443. 140996. DOI: 10.1016/j.jclepro.2024.140996

30. Li M., Deng X., Jian S., Huang J., He X., Yang J., Tan H. Effects of ettringite seed on the hydration and properties of supersulphated phosphogypsum-slag cement // *Journal of Cleaner Production*. 2024. Vol. 452. 142105. DOI: 10.1016/j.jclepro.2024.142105

31. Wang J., Li X., Sun R., Zhao Y., Gong F., Huang T., Liu Z., Wang D. Early-age carbonation mitigation of SSC by CxS minerals: Mechanism and Performances // *Construction and Building Materials*. 2024. Vol. 430. 136391. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2024.136391

32. Xing J., Zhou Y., Peng Z., Wang J., Jin Y., Jin M. The influence of different kinds of weak acid salts on the macro-performance, micro-structure, and hydration mechanism of the supersulfated cement // *Journal of Building Engineering*. 2023. Vol. 66. 105937. DOI: 10.1016/j.jobe.2023.105937

33. Peng Z., Zhou Y., Wang J., Chen L., Miao C. The impediment and promotion effects and mechanisms of lactates on the hydration of supersulfated cements - Aiming at a performance enhancement // *Journal of Cleaner Production*. 2022. Vol. 341. 130751. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.130751

34. Singh M., Garg M. Calcium sulfate hemihydrate activated low heat sulfate resistant cement // *Construction and Building Materials*. 2002. Vol. 16(3). Pp. 181–186. DOI: 10.1016/S0950-0618(01)00026-5

35. Chen W., Li Y., Zhou Y., Xu C., Xiong C., Deng J., Xing J., Xiao S., Jin Y. Impact of basic oxygen furnace slag on the hydration microstructure, mechanical properties, and carbon emissions of supersulfated cement // *Construction and Building Materials*. 2024. Vol. 432. 136673. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2024.136673

36. Li B., Hou P., Chen H., Zhao P., Du P., Wang S., Cheng X. GGBS hydration acceleration evidence in supersulfated cement by nanoSiO₂ // *Cement and Concrete Composites*. 2022. Vol. 132. 104609. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2022.104609

37. Pimenta S., Angulski da Luz C., Pelisser F. The use of metakaolin as a source of alumina in supersulfated in cements order to increase the formation of ettringite // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2023. Vol. 148. Pp. 3301–3309. DOI: 10.1007/s10973-023-12005-7

38. Wang Y., Hu Y., He X., Su Y., Strnadel B., Miao W. Hydration and compressive strength of supersulfated cement with low-activity high alumina ferronickel slag // *Cement and Concrete Composites*, 2023. Vol. 136. 104892. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2022.104892

39. Cabrera-Luna K., Perez-Cortes P., Escalante Garcia J.I. Influence of quicklime and Portland cement, as alkaline activators, on the reaction products of supersulfated cements based on pumice // *Cement and Concrete Composites*. 2024. Vol. 146. 105379. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2023.105379

40. Cabrera-Luna K., Perez-Cortes P., Garcia J. I.E. Pumice-based supersulfated cements in mortars: Effects of pumice fineness and activator ratio on physical and environmental characteristics // *Construction and Building Materials*. 2022. Vol. 342. Part A. 127947. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.127947

41. Liu S., Wang L., Gao Y., Yu B., Tang W. Influence of fineness on hydration kinetics of supersulfated cement // *Thermochimica Acta*. 2015. Vol. 605. Pp. 37–42. DOI: 10.1016/j.tca.2015.02.013

42. Ke J., McNeil M., Price L., Khanna N. Z., Zhou N. Estimation of CO₂ emissions from China's cement production: Methodologies and uncertainties // *Energy Policy*. 2013. Vol. 57. Pp. 172–181. DOI: 10.1016/j.enpol.2013.01.028

43. Anand S., Vrat P., Dahiya R.P. Application of a system dynamics approach for assessment and mitigation of CO₂ emissions from the cement industry // *Journal of Environmental Management*. 2006. Vol. 79 (4). Pp. 383–398. DOI: 10.1016/j.jenvman.2005.08.007

44. Gao T., Shen L., Shen M., Chen F., Liu L., Gao L. Analysis on differences of carbon dioxide emission from cement production and their major determinants // *Journal of Cleaner Production*. 2015. Vol. 103. Pp. 160–170. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.11.026

Информация об авторах

Алфимова Наталия Ивановна, кандидат технических наук, доцент кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций. E-mail: alfimovan@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, г. Белгород, Костюкова, д. 46.

Левицкая Ксения Михайловна, аспирант кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций. E-mail: levickayalevickaya@gmail.com. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 308012, Россия, 308012. Белгород, ул. Костюкова, д. 46. Младший научный сотрудник лаборатории перспективных материалов и технологий. Белгородский государственный национальный исследовательский университет, 308015, Россия, г. Белгород, ул. Победы, 85.

Елистраткин Михаил Юрьевич, кандидат технических наук, доцент кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций. E-mail: mr.elistratkin@yandex.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, г. Белгород, Костюкова, д. 46

Бухтияров Илья Юрьевич, студент кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций. E-mail: gertakityr@gmail.com. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, г. Белгород, Костюкова, д. 46. Лаборант-исследователь лаборатории перспективных материалов и технологий. Белгородский государственный национальный исследовательский университет, 308015, Россия, г. Белгород, ул. Победы, 85.

Поступила 26.05.2024 г.

© Алфимова Н.И., Левицкая К.М., Елистраткин М.Ю., Бухтияров И.Ю., 2024

^{1,*}Alfimova N.I., ^{1,2}Levickaya, ¹Elistratkin M.Yu., ^{1,2}Bukhtiyarov I.Yu.

¹Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhova

²Belgorod National Research University

*E-mail: alfimovan@mail.ru

SUPERSULFATED CEMENTS: A REVIEW ANALYSIS OF THE FEATURES OF PROPERTIES, RAW MATERIALS, PRODUCTION AND APPLICATION PROSPECTS

Abstract. Currently, research aimed at developing alternative binders that can partially or completely replace Portland cement is relevant. At the same time, the priorities are minimal impact on the environment (including dust and CO₂ emissions), energy saving, and rational use of natural resources through the disposal of man-made waste. Extremely promising from these positions are supersulfated cements (SSC), which consist of 80–85 % of the aluminosilicate component; 10–20 % from the sulfate component and 3–5 % alkaline activator. The traditional aluminosilicate component for SSC is granulated blast furnace slag (BFS), however, due to the removal of requirements for the content of aluminum oxide in its composition (not lower than 14 %), it has become possible to partially or completely replace it with other technogenic or natural aluminosilicate products. Instead of natural gypsum-containing raw materials, technogenic ones (phosphogypsum, desulfurization gypsum) are increasingly being considered as a sulfate component, both in the form of dihydrate and in the form of anhydrite and hemihydrate. Due to this composition and the possibility of using waste as the main components, this type of cement is characterized by significantly lower CO₂ emissions into the environment and energy costs for production compared to Portland cement. The article describes the features of the hydration mechanism of SSC, which determine its main properties: low heat generation, high resistance in sulfate and chlorine environments, acid resistance. Disadvantages are considered - long hardening times, reduced frost resistance, high carbonization rates. Ways to combat the shortcomings of SSC and prospects for further research are described.

Keywords: supersulfated cement, granulated blast furnace slag, phosphogypsum, alkaline activator, carbonization

REFERENCES

1. Xiang Q., Pan H., Ma X., Yang M., Lyu Y., Zhang X., Shui W., Liao W., Xiao Y., Wu J., Zhang Y., Xu M. Impacts of energy-saving and emission-reduction on sustainability of cement production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2024. Vol. 191. 114089. DOI: 10.1016/j.rser.2023.114089.

2. Supriya, Chaudhury, R., Sharma, U., Thapliyal, P.C., Singh, L.P. Low-CO₂ emission strategies to achieve net zero target in cement sector. *Journal of Cleaner Production*. 2023. 417. 137466. DOI:

10.1016/j.jclepro.2023.137466

3. Rashad A.M. Potential use of phosphogypsum in alkali-activated fly ash under the effects of elevated temperatures and thermal shock cycles. *Journal of Cleaner Production*. 2015. 87. 717–725. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.09.080

4. Miller S.A., Habert G., Myers R.J., Harvey J.T. Achieving net zero greenhouse gas emissions in the cement industry via value chain mitigation strategies. *One Earth*. 2021. 4(10). 1398–1411. DOI: 10.1016/j.oneear.2021.09.011.

5. Potapova E.N., Guseva T.V., Tikhonova I.O., Kanishev A.S., Kemp R.G. Cement production: aspects of increasing resource efficiency and reducing negative impacts on the environment [Proizvodstvo cementa: aspekty povysheniya resursoeffektivnosti i snizheniya negativnogo vozdeystviya na okruzhayushchuyu sredu]. *Construction Materials*. 2020. No. 9. Pp. 15–20. DOI 10.31659/0585-430X-2020-784-9-15-20 (rus)
6. Zhadanovsky B.V., Israfilov K.A., Akhmedov A.K. Direct and indirect energy consumption in the production of concrete and reinforced concrete products, structures and structures [Pryamye i kosvennye energozatraty pri proizvodstve betonnyh i zhelezobetonnyh izdelij, konstrukcij i sooruzhenij]. *System technologies*. 2018. No. 1 (26). Pp. 118–120. (rus)
7. Madlool N.A., Saidur R., Rahim N.A., Kamalisarvestani M. An overview of energy savings measures for cement industries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. Vol. 19. Pp. 18–29. DOI: 10.1016/j.rser.2012.10.046.
8. Juenger M.C.G., Winnefeld F., Provis J.L., Ideker J.H. Advances in alternative cementitious binders. *Cement and Concrete Research*. 2011. Vol. 41(12). Pp. 1232–1243. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.11.012.
9. Gruskovnjak A., Lothenbach B., Winnefeld F., Figi R., Ko S.-C., Adler M., Mäder U. Hydration mechanisms of super sulphated slag cement. *Cement and Concrete Research*. 2008. Vol. 38(7). Pp. 983–992. DOI: 10.1016/j.cemconres.2008.03.004
10. Wu Q., Xue Q., Yu Z. Research status of super sulfate cement. *Journal of Cleaner Production*. 2021. Vol. 294. 126228. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.126228
11. Yazıcı H., Yardımcı M. Y., Yiğiter H., Aydın S., Türkel S. Mechanical properties of reactive powder concrete containing high volumes of ground granulated blast furnace slag. *Cement and Concrete Composites*. 2010. Vol. 32(8). Pp. 639–648. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2010.07.005.
12. Alfimova N.I., Levitskaya K.M., Buryanov A.F. The use of phosphogypsum as a raw material for the production of multicomponent binders and sulfoaluminate cements [Ispol'zovanie fosfogipsa kak syr'ya dlya proizvodstva mnogokomponentnyh vyazhushchih i sul'foalyuminatnyh cementov]. *Regional Architect and Construction*. 2024. No. 2 (59). Pp. 30–46. DOI: 10.54734/20722958_2024_2_30
13. Kühl H. Verfahren zur Herstellung von Zement aus Hochofenschlacke, German Patent No. 237777, December 23, 1908.
14. EN 15743, Supersulfated cement-composition, specification and conformity criteria, European Committee for Standardization (CEN), Brussels, Belgium, 2010.
15. Erdem E., Ölmez H. The mechanical properties of supersulphated cement containing phosphogypsum. *Cement and Concrete Research*. 1993. Vol. 23, Issue 1. Pp. 115–121. DOI: 10.1016/0008-8846(93)90141-U
16. Cai T., Hou P., Chen H., Zhao P., Du P., Wang S., Zhou X., Wang X., Cheng X. Effects of nanosilica on supersulfated cements of different clinker-activation degree. *Construction and Building Materials*. 2023. Vol. 365. 130118. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.130118
17. Wang R., Li B., Chen H., Li Q., Huang Y., Zhao P., Tchakouté H.K., Mapesu P., Hou P., Cheng X. Improving the frost-resistance performance of supersulfated cement by reducing the crystalline-to-gel ratio through the addition of nano-SiO₂. *Construction and Building Materials*. 2024. Vol. 424. 135872. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2024.135872
18. Angulski da Luz C., Hooton R.D. Influence of curing temperature on the process of hydration of supersulfated cements at early age. *Cement and Concrete Research*. 2015. Vol. 77. Pp. 69–75. DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.07.002.
19. Xie Y., Sun T., Shui Z., Ding C., Li W. The impact of carbonation at different CO₂ concentrations on the microstructure of phosphogypsum-based supersulfated cement paste. *Construction and Building Materials*. 2022. Vol. 340. 127823. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.127823
20. Sun Z., Nie S., Zhou J., Li H., Chen Z., Xu M., Mu R., Wang Y. Hydration mechanism of calcium sulfoaluminate-activated supersulfated cement. *Journal of Cleaner Production*. 2022. Vol. 333. 130094. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.130094
21. Wang L., Gao Z., Gao F., Li X., Chang S., Liu S. Comparing study on the evolution characteristics of performance and microstructure between Portland slag cement and supersulfated cement under chemical attacks. *Construction and Building Materials*. 2024. Vol. 425. 135969. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2024.135969
22. Yu B., Fang Z., Gao Y., Yang W., Wang C., Zhou S. Carbonation of supersulfated cement concrete after 8 years of natural exposure. *Cement and Concrete Composites*. 2023. Vol. 142. 105165. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2023.105165
23. Chang S., Gao F., Wang L., Jin Q., Liu S., Wan L. Deterioration mechanism of supersulfated cement paste exposed to sulfate attack and combined acid-sulfate attack. *Construction and Building Materials*, 2024. Vol. 414. 134978. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2024.134978
24. Liu S., Ouyang J., Ren J. Mechanism of calcination modification of phosphogypsum and its effect on the hydration properties of phosphogypsum-

based supersulfated cement. *Construction and Building Materials*, 2020. Vol.243. 118226. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118226

25. Liu S., Wang L., Yu B. Effect of modified phosphogypsum on the hydration properties of the phosphogypsum-based supersulfated cement. *Construction and Building Materials*, 2019. Vol. 214. Pp. 9–16. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.04.052

26. Pinto S.R., Angulski da Luz C., Munhoz G.S., Medeiros-Junior R.A. Durability of phosphogypsum-based supersulfated cement mortar against external attack by sodium and magnesium sulfate. *Cement and Concrete Research*. 2020. Vol. 136. 106172. DOI: 10.1016/j.cemconres.2020.106172

27. Pinto S.R., Angulski da Luz C., Munhoz G.S., Medeiros-Junior R.A. Resistance of phosphogypsum-based supersulfated cement to carbonation and chloride ingress. *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 263. 120640. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120640

28. Liao Y., Yao J., Deng F., Li H., Wang K., Tang S. Hydration behavior and strength development of supersulfated cement prepared by calcined phosphogypsum and slaked lime. *Journal of Building Engineering*. 2023. Vol. 80. 108075. DOI: 10.1016/j.jobeb.2023.108075

29. Ouyang G., Li Z., Sun T., Ye Z., Deng Y., Li W. Greener phosphogypsum-based all-solid-waste cementitious binder with steel slag activation: Hydration, mechanical properties and durability. *Journal of Cleaner Production*. 2024. Vol. 443. 140996. DOI: 10.1016/j.jclepro.2024.140996

30. Li M., Deng X., Jian S., Huang J., He X., Yang J., Tan H. Effects of ettringite seed on the hydration and properties of supersulphated phosphogypsum-slag cement. *Journal of Cleaner Production*. 2024. Vol. 452. 142105. DOI: 10.1016/j.jclepro.2024.142105

31. Wang J., Li X., Sun R., Zhao Y., Gong F., Huang T., Liu Z., Wang D. Early-age carbonation mitigation of SSC by CxS minerals: Mechanism and Performances. *Construction and Building Materials*. 2024. Vol. 430. 136391. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2024.136391

32. Xing J., Zhou Y., Peng Z., Wang J., Jin Y., Jin M. The influence of different kinds of weak acid salts on the macro-performance, micro-structure, and hydration mechanism of the supersulfated cement. *Journal of Building Engineering*. 2023. Vol. 66. 105937. DOI: 10.1016/j.jobeb.2023.105937

33. Peng Z., Zhou Y., Wang J., Chen L., Miao C. The impediment and promotion effects and mechanisms of lactates on the hydration of supersulfated cements - Aiming at a performance enhancement. *Journal of Cleaner Production*. 2022. Vol. 341. 130751. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.130751

34. Singh M., Garg M. Calcium sulfate hemihydrate activated low heat sulfate resistant cement. *Construction and Building Materials*. 2002. Vol. 16(3). Pp. 181–186. DOI: 10.1016/S0950-0618(01)00026-5

35. Chen W., Li Y., Zhou Y., Xu C., Xiong C., Deng J., Xing J., Xiao S., Jin Y. Impact of basic oxygen furnace slag on the hydration microstructure, mechanical properties, and carbon emissions of supersulfated cement. *Construction and Building Materials*. 2024. Vol. 432. 136673. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2024.136673

36. Li B., Hou P., Chen H., Zhao P., Du P., Wang S., Cheng X. GGBS hydration acceleration evidence in supersulfated cement by nanoSiO₂. *Cement and Concrete Composites*. 2022. Vol. 132. 104609. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2022.104609

37. Pimenta S., Angulski da Luz C., Pelisser F. The use of metakaolin as a source of alumina in supersulfated in cements order to increase the formation of ettringite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2023. Vol. 148. Pp. 3301–3309. DOI: 10.1007/s10973-023-12005-7

38. Wang Y., Hu Y., He X., Su Y., Strnadel B., Miao W. Hydration and compressive strength of supersulfated cement with low-activity high alumina ferronickel slag. *Cement and Concrete Composites*, 2023. Vol. 136. 104892. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2022.104892

39. Cabrera-Luna K., Perez-Cortes P., Escalante Garcia J.I. Influence of quicklime and Portland cement, as alkaline activators, on the reaction products of supersulfated cements based on pumice. *Cement and Concrete Composites*. 2024. Vol. 146. 105379. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2023.105379

40. Cabrera-Luna K., Perez-Cortes P., Garcia J. I.E. Pumice-based supersulfated cements in mortars: Effects of pumice fineness and activator ratio on physical and environmental characteristics. *Construction and Building Materials*. 2022. Vol. 342. Part A. 127947. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.127947

41. Liu S., Wang L., Gao Y., Yu B., Tang W. Influence of fineness on hydration kinetics of supersulfated cement. *Thermochimica Acta*. 2015. Vol. 605. Pp. 37–42. DOI: 10.1016/j.tca.2015.02.013

42. Ke J., McNeil M., Price L., Khanna N. Z., Zhou N. Estimation of CO₂ emissions from China's cement production: Methodologies and uncertainties. *Energy Policy*. 2013. Vol. 57. Pp. 172–181. DOI: 10.1016/j.enpol.2013.01.028

43. Anand S., Vrat P., Dahiya R.P. Application of a system dynamics approach for assessment and mitigation of CO₂ emissions from the cement industry. *Journal of Environmental Management*. 2006. Vol. 79 (4). Pp. 383–398. DOI: 10.1016/j.jenvman.2005.08.007

44. Gao T., Shen L., Shen M., Chen F., Liu L., Gao L. Analysis on differences of carbon dioxide emission from cement production and their major determinants. *Journal of Cleaner Production*. 2015. Vol. 103. Pp. 160–170. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.11.026

Information about the author

Alfimova, Nataliya I. PhD, Associate professor. E-mail: alfimovan@mail.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. 46 Kostyukova str., Belgorod, 308012, Russia.

Levickaya, Kseniya M. Graduate student. E-mail: levickayalevickaya@gmail.com, Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov 308012, Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46. Junior research associate Laboratory of Advanced Materials and Technologies, Belgorod National Research University, 85 Pobedy Str., 308015 Belgorod, Russia Russian Federation)

Elistratkin, Mihail Yu. PhD, Associate professor. E-mail: mr.elistratkin@yandex.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. 46 Kostyukova str., Belgorod, 308012, Russia.

Bukhtiyarov, Ilya Yu. Student. E-mail: gertakity@gmail.com. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. 46 Kostyukova str., Belgorod, 308012, Russia. Laboratory assistant. Laboratory of Advanced Materials and Technologies, Belgorod National Research University, 85 Pobedy Str., 308015 Belgorod, Russia Russian Federation).

Received 26.05.2024

Для цитирования:

Алфимова Н.И., Левицкая К.М., Елистраткин М.Ю., Бухтияров И.Ю. Суперсульфатированные цементы: обзорный анализ особенностей свойств, сырья, перспектив производства и применения // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2024. №7. С. 8–24. DOI: 10.34031/2071-7318-2024-9-7-8-24

For citation:

Alfimova N.I., Levickaya K.M., Elistratkin M.Yu., Bukhtiyarov I.Yu. Supersulfated cements: a review analysis of the features of properties, raw materials, production and application prospects. *Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov*. 2024. No. 7. Pp. 8–24. DOI: 10.34031/2071-7318-2024-9-7-8-24