

*На правах рукописи*



**САЛАМАНОВА МАДИНА ШАХИДОВНА**

**СТРОИТЕЛЬНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ  
БЕСКЛИНКЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ ЩЕЛОЧНОЙ  
АКТИВАЦИИ**

Специальность 2.1.5. Строительные материалы и изделия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Грозный – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Грозненский государственный нефтяной технический университет имени академика М.Д. Миллионщикова».

**Научный консультант:**

доктор технических наук, профессор **Муртазаев Сайд-Альви Юсупович**

**Официальные оппоненты:**

**Лукутцова Наталья Петровна** - доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Брянский государственный инженерно-технологический университет», кафедра производства строительных конструкций, заведующий кафедрой;

**Урханова Лариса Алексеевна** - доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления», кафедра строительных материалов, автомобильных дорог и деревообработки, заведующий кафедрой;

**Бондарев Борис Александрович** - доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Липецкий государственный технический университет», кафедра строительного материаловедения и дорожных технологий, профессор.

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Донской государственный технический университет».

Защита состоится «1» октября 2022г. в 12.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.295.01 при ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный технический университет» по адресу: 367015, г. Махачкала, пр. И. Шамиля, 70, каб. 202.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный технический университет» <http://www.dstu.ru/>. Сведения о защите и автореферат диссертации размещены на официальном сайте ВАК Министерства науки и высшего образования РФ <http://vak3.ed.gov.ru>.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
к.т.н., доцент



Х.Р. Зайнулабидова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** В связи со стремительным ростом объемов и темпов строительства существенно увеличивается антропогенная нагрузка на природно-ресурсный потенциал планеты, и, как следствие этого, в настоящее время особое внимание уделяется разработке менее затратных и мало энергоемких технологий получения новых строительных материалов, реализация которых не требует высокотемпературной и дорогой технологической обработки, и позволит использовать местные вторичные и некондиционные сырьевые материалы.

Анализ современного строительного рынка показал, что портландцемент, (ПЦ) на протяжении многих лет, считается самым востребованным материалом в строительстве. Но при этом, согласно данным всемирной организации CentralPollutionControlBoard, производство ПЦ относится к категории вредных и экологически неблагоприятных, что обосновано широкомасштабным потреблением природных ресурсов; потенциально опасными для здоровья выбросами в виде реакционной аспирационной и клинкерной пыли, извести, больших объемов углекислоты и сернистых соединений, диоксинов, тяжелых металлов и др.

На повестке многих экологических форумов стоит вопрос декарбонизации экономики, за счет снижения эмиссии парниковых газов, вызывающих потепление климата на планете. В нашей стране эти проблемы остро обсуждаются на всех научных площадках и следует отметить, что принципиальные направления защиты окружающей среды, напрямую связанные с производством ресурсо- и энергосберегающей продукции, изложены в «Стратегии развития промышленности строительных материалов на период до 2020 года и дальнейшую перспективу до 2030 года» и определяют следующие технологические решения обозначенных проблем:

- производство модифицированных вяжущих с минимальной долей портландцементного клинкера и введением минеральных добавок техногенного происхождения;

- развитие бесклинкерной технологии вяжущих щелочного затворения, как на основе использования отходов топливно-энергетической промышленности при их наличии в данном регионе (шлакощелочные цементы), так и с применением тонкодисперсных добавок алюмосиликатной природы (геополимеры).

Таким образом, перспективность развития бесклинкерной технологии производства строительных композитов доказана современными мировыми тенденциями. Однако, в нашей стране, несмотря на положительный опыт локального внедрения, это направление и, получаемые результаты исследований, до сих пор не нашли массового применения, что в

значительной мере связано с дефицитом высококачественного сырья для производства бесклинкерных материалов, отсутствием рациональных технологических решений и нормативно-технической базы, способствующей широкомасштабному внедрению. Ключевой научной проблемой, сдерживающей внедрение бесклинкерной технологии, является отсутствие обобщённых принципов управления гидратационными процессами и геохимическими преобразованиями на всех этапах структурообразования цементного камня щелочной активации. Решением обозначенных научно-технологических проблем является разработка научных и практических подходов, обеспечивающих получение и применение бесклинкерных вяжущих щелочной активации (БВЩА) и строительных композитов на их основе с улучшенными эксплуатационными и физико-механическими характеристиками, что позволит вовлечь в народно-хозяйственный оборот техногенные отходы и местные природные материалы алюмосиликатной природы, тем самым увеличить сырьевой ресурс строительства и снизить экологическую напряженность российских регионов.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы»; Гранта Российского фонда фундаментальных исследований; хоздоговорных работ.

**Степень разработанности темы.** Большой объем исследований в области разработки и получения бесклинкерных щелочных цементов и бетонов на их основе выполнен российскими и зарубежными учеными Глуховским В.Д., Давидовичем Д., Кривенко П.В., Руновой Р.Ф., Пушкаревой Е.К., Петровой Т.М., Цыремпиловым А.Д., Баталиным Б.С., Ямалтдиновой Л.Ф., Ростовской Г.С., Скурчинской Ж.В., Чирковой В.В., Ракшой В.А., Тимковичом В.Ю., Пашковым И.А., Гелеверой А.Г., Македоном Н.Л., Гоцом В.И., Мироненко А.В., Муртазаевым С-А.Ю., Сикорским О.Н., Ильиным В.П., Гончаровым Н.Н., Жуковым Р.С., Кононовым В.П., Костенко-Костенчуком В.П., Матвиенко В.А., Мухаметгалеевой С.П., Урхановой Л.А., Рахимовой Н.Р., Рябовым Г.Г., Palacios S., Kmita A., Obata A. и другими. Анализируя результаты многолетних исследований, можно констатировать, что щелочные оксиды металлов способствуют синтезу аналогов традиционных гидравлических вяжущих, при этом необходимым условием является наличие щелочной среды с довольно высоким рН для протекания реакций гидратации силикатной и алюмосиликатной составляющей вяжущего. Бесклинкерные вяжущие щелочной активации отличаются целым комплексом улучшенных специфических свойств, и их можно с успехом использовать при производстве высокопрочных, быстротвердеющих, низкотермичных,

морозостойких, жаростойких, гидротехнических и коррозионностойких бетонов. Однако, оценка влияния природы минеральных порошков и заполнителя, степени дисперсности, вида затворителя, рецептурно-технологических факторов на процессы структурообразования и формирования свойств готового продукта требует углубленного исследования и системного подхода.

**Цель работы.** Развитие теоретических и практических основ получения бесклинкерных вяжущих веществ щелочной активации и строительных композитов с улучшенными эксплуатационными и физико-механическими свойствами на их основе с использованием техногенного и местного природного сырья.

Для достижения поставленной цели решены следующие **задачи**:

1. Выполнен аналитический обзор современной научно-технической, нормативной, методической литературы, затрагивающей научно-техническую проблему применения бесклинкерных вяжущих щелочной активации и строительных композитов на их основе.

2. Изучены научно-техническая база, опыт производства и применения бесклинкерных цементов и композитов на их основе, проведен системный анализ и выполнена теоретическая оценка представлений о строительных искусственных композитах как объектах управления.

3. Теоретически обоснованы процессы формирования структуры цементного камня на бесклинкерных цементных системах щелочной активации с использованием минеральных тонкодисперсных порошков алюмосиликатной природы и щелочного затворителя с позиций получения качественных и долговечных строительных композитов, и учета структуроопределяющих факторов: совместимость составляющих цементной системы «минеральный порошок – щелочной затворитель»; реакционная способность минеральных компонентов вяжущей связки.

4. Исследованы и выявлены особенности протекания процессов структурообразования и формирования свойств бесклинкерного камня щелочной активации на вяжущих связках «активные минеральные порошки – щелочной активатор» с использованием отходов промышленности и сырья алюмосиликатной природы.

5. Исследовано влияние химико-минералогического состава порошкообразных составляющих вяжущей связки природного и техногенного происхождения на состав новообразований и структуру бесклинкерного камня щелочной активации.

6. Проведен комплекс исследований для установления оптимальной степени дисперсности, гранулометрии реакционных порошков природного и техногенного происхождения, влияния концентрации

компонентов наполненной системы «минеральная составляющая – щелочной затворитель» на свойства цементного теста и камня.

7. Разработаны эффективные составы бесклинерных цементов щелочной активации с использованием техногенного и местного природного сырья алюмосиликатной природы и исследованы свойства строительных композитов на их основе.

8. Исследованы возможности использования в качестве щелочного активатора наполненной вяжущей системы, менее энергозатратного водного раствора натриевого жидкого стекла, полученного из местных некондиционных песков.

9. Разработана нормативно-техническая документация и проведено промышленное внедрение композитов (бетонов и растворов) на основе бесклинерных вяжущих щелочной активации с использованием техногенного и местного природного сырья.

Объект исследования:

– бесклинерные вяжущие щелочной активации, состоящие из наполненной вяжущей связки «минеральная составляющая – щелочной затворитель» и строительные композиты на их основе;

– технология получения бесклинерных вяжущих щелочной активации и строительных композитов на их основе с использованием техногенного и местного природного сырья

Предмет исследования:

– научно-обоснованные представления о принципах управления закономерностями формирования структуры и свойств твердеющей наполненной вяжущей щелочной системы «минеральная составляющая – щелочной затворитель».

**Научная новизна работы.** В развитие теоретических основ получения бесклинерных вяжущих путем щелочной активации природного и вторичного сырья алюмосиликатного происхождения установлено, что в результате деструкции алюмокремнекислородного каркаса и связанности оксидами щелочных металлов происходит синтез гидроалюмосиликатной цеолитовой фазы  $M^{n+}_{x/n}[(AlO_2)^-(SiO_2)]_zH_2O$  переменного состава, способствующей созданию бетонных и растворных композитов с улучшенными физико-механическими и технико-экономическими показателями.

Выполнен системный анализ факторов, влияющих на процессы формирования структуры, совместимость компонентов и свойства строительных композитов из многокомпонентных систем «реакционный порошок + минеральный порошок – щелочной раствор». Получены топологические модели многокомпонентных наполненных композитов, обеспечивающие высокую контактную межфазовую адгезию в системах

«минеральный порошок – щелочной раствор» и «реакционный порошок – щелочной раствор».

Установлены закономерности изменения свойств цементного теста и камня от вида и дисперсности минеральной составляющей, химического, минералогического составов, условий и продолжительности твердения, щелочного активатора, концентрации активных поверхностных центров и адсорбционной способности, характеристик формы и рельефа поверхности минеральных порошков, позволившие получить БВЦА марок по прочности М300 и М400, строительные растворы марки М150, подвижностью  $P_{к2}$  и бетоны классов В30–40, с морозостойкостью F400 и водонепроницаемостью W8; выявлена определяющая роль каждого из этих компонентов в формировании свойств цементного камня из бесклинкерного вяжущего щелочного затворения.

Выявлены особенности формирования структуры многокомпонентных твердеющих систем, полученных щелочной активацией минеральных порошков, включающих реакцию с составляющую с высокой степенью аморфности, микронаполнитель и щелочной затворитель. Установлено, что в системах «реакционный порошок + минеральный порошок – щелочной раствор» происходит физико-химическое взаимодействие, проявляющееся в результате образования соединений каталитического воздействия катионов и связующей способности продуктов гидратации.

Разработаны эффективные составы вяжущих связок полидисперсной гранулометрии с использованием отходов клинкерного производства ( $S_{уд} = 210 - 280 \text{ м}^2/\text{кг}$ ) или термообработанного мергеля ( $S_{уд} = 526 \text{ м}^2/\text{кг}$ ) и минеральных порошков ( $S_{уд} = 350 - 480 \text{ м}^2/\text{кг}$ ), регулирования скорости гидратационной активности путем варьирования концентрации вяжущей связки, и создания плотной упаковки цементного камня с минимальной межзерновой пустотностью (водопоглощение 2,6 – 3,3%).

Установлена эффективность многокомпонентной вяжущей связки «реакционный порошок + минеральный порошок – щелочной раствор» с использованием смешанного щелочного раствора на основе  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{NaOH}$  (80:20 %), гарантирующая более глубокое взаимодействие твердой и жидкой фазы, стабильность новообразований и улучшающая физико-механические характеристики строительных композитов.

Установлены зависимости изменения продуктов гидратации и структурообразования цементного камня и набора свойств от химико-минерального состава порошкообразной составляющей вяжущей связки; взаимосвязь степени деструкции реакционноспособных алюмосиликатных порошков, связанности щелочных металлов в составе образуемых труднорастворимых соединений, прочности, кинетики набора прочности,

подтверждение этому результаты анализов электронной микроскопии, доказывающие присутствие в продуктах гидратации исследуемых наполненных систем типичных микрофаз переменного состава анальцима, филлипсита, жисмондита, гарронита, фошагита, парагонита, кальциевых силикатов, ларнита, кальцитов, кварца, альбита, мусковита, калиевого полевого шпата, слюды и др.

Установлены зависимости рецептурно-технологических факторов, кубиковой и призмной прочности, средней плотности, модуля упругости, водонасыщения, адгезии, водонепроницаемости и морозостойкости строительных композитов на бесклинкерном вяжущем щелочной активации на основе техногенного и местного природного сырья алюмосиликатного происхождения от вида реакционного порошка, микронаполнителя, заполнителей и щелочного затворителя.

**Личный вклад автора.** Полученные в диссертационной работе результаты являются самостоятельной разработкой автора. При формулировке проблемы, цели и задач исследования автору принадлежит определяющая роль, также, как и в планировании и проведении экспериментов, анализе и обобщении полученных результатов. Автору во всех печатных работах, опубликованных в соавторстве, в равной степени принадлежат сформулированные теоретические положения и результаты экспериментов. Автором сформулированы, развиты, обоснованы и реализованы принципы технологического подхода к определению рецептур и технологии получения бесклинкерных вяжущих щелочной активации и строительных композитов на их основе с использованием техногенного и местного природного сырья, раскрывающие научную новизну работы, а также прикладных разработок, имеющих практическое значение.

**Теоретическая значимость работы.** Расширена и дополнена теория гидратационного твердения Глуховского В.Д. о принципах структурообразования в щелочных системах как совокупности последовательно и параллельно протекающих физико-химических превращений за счет контактного взаимодействия тонкодисперсных отходов карбонатной технологии, природного сырья алюмосиликатного состава и щелочного активатора происходит образование диспергационно-коагуляционных гидрогелей с последующим развитием на их основе конденсационно-кристаллизационных структур гидратных новообразований.

Установлены закономерности влияния рецептурно-технологических факторов, природы и вида компонентов вяжущей связки на качественные показатели композитов, дополняющие методологические основы химии цементов и бетонов.

**Практическая значимость работы.** Получены рецептуры бесклинкерных вяжущих щелочной активации из связок «реакционный порошок + минеральный порошок 10% + щелочной затворитель», в зависимости от вида, концентрации и химико-минералогического состава компонентов цементной системы активность изменялась в широком диапазоне 37,1 – 46,3 МПа.

Разработаны составы строительных растворов на бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием кварцевых и барханных, песков М75 – М150; подвижностью  $P_k$  1 – 2, сохраняемостью от 25 до 108 минут; плотностью 1970 – 2090 кг/м<sup>3</sup>; водопоглощением 2,5 – 7,9 %; максимальной адгезионной прочностью 0,73 МПа при отрыве от бетонного основания;

Разработаны рациональные составы бетона с кубиковой прочностью 47,5 МПа; маркой по морозостойкости F200 – F300; коэффициентом размягчения  $K_{разм}$  0,75 – 0,79 и водонепроницаемостью W4 – 6.

Получены специальные составы бетонов с прочностью выше 60 МПа, класса В40 независимо от условий твердения, модулем упругости более  $30 \cdot 10^3$  МПа, с маркой по морозостойкости F400 и водонепроницаемостью W8.

**Методология и методы исследования.** Методологической основой диссертационной работы служат стандартные экспериментальные и вычислительные методы исследования свойств сырьевых материалов и разработанных композиций на их основе. Разработаны ускоренная методика проектирования композитов на бесклинкерных вяжущих щелочной активации; методика исследования внутреннего строения пор, капилляров, пустот по динамике водонасыщения и дальнейшего высыхания; методика для определения силы отрыва раствора с помощью стенов из бетонной плиты и кирпичной стены, для имитации более естественных эксплуатационных условий. Структура цементного щелочного камня изучена с использованием современных наукоемких методов: электронно-зондовой микроскопии, рентгенофазового структурного анализа, дифференциально-термического анализа, инфракрасного спектрометрического анализа и др.

**Положения, выносимые на защиту:**

– теоретические основы получения и регулирования процессами формирования структуры и свойствами бесклинкерных вяжущих щелочной активации на основе тонкодисперсного природного и вторичного сырья алюмосиликатного происхождения;

– закономерности и зависимости изменения состава, структуры цементного камня и свойств бесклинкерных вяжущих щелочной активации от степени дисперсности, химико-минералогического состава,

реакционной активности минеральных порошков, вида щелочного затворителя и условий твердения;

– эффективные рецептуры бесклинкерных вяжущих щелочного затворения с использованием природного и вторичного сырья, растворов и бетонов на их основе;

– технология получения менее энергозатратного водного раствора натриевого жидкого стекла, полученного из местных некондиционных природных песков.

– результаты опытно-промышленных испытаний применения бетона на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации при изготовлении бетонной и растворной смеси.

**Степень достоверности научных результатов.** Достоверность полученных научных результатов подтверждается достаточным объемом теоретических и экспериментальных исследований, проведенных на сертифицированном и поверенном оборудовании; применением апробированных методик, отвечающих требованиям нормативно-технических документов; использованием современных программных комплексов при статистической обработке результатов исследований; мониторингом и сопоставлением данных полученных другими авторами.

**Апробация результатов работы.** Результаты исследований и основные положения диссертации вошли в научные труды и патенты, докладывались и обсуждались на международных и всероссийских научно-технических конференциях, симпозиумах и конгрессах в Грозном (2013-2021), Архангельске (2013), Тамбове (2014), Москве (2014), Махачкале (2014), Краснодаре (2014), Белгороде (2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022), Брянске (2017, 2020), Weimar Bundesrepublik Deutschland (2018), Астрахани (2019), Нальчике (2020), Владивостоке (2021, 2022) и др.

**Внедрение результатов исследований.** Проведено опытно-промышленное внедрение строительных композитов на бесклинкерных вяжущих щелочной активации на предприятиях ООО «Успех», ООО «ПГС-85», ООО «Строй Групп», ООО «Рамстрой», ООО «Водстрой», ГУП ГЗЖБК. Технико-экономическая эффективность предлагаемой технологии составила 34-44% в сравнении с композитами на ПЦ М500.

Теоретические положения работы и результаты экспериментальных исследований включены в учебный процесс при подготовке студентов направлений: бакалавриата 08.03.01 – «Строительство», магистратура 08.04.01 – «Строительство», специалитета 08.05.01 – «Строительство уникальных зданий и сооружений», подготовки кадров высшей квалификации 08.06.01 – «Техника и технологии строительства», а также при выполнении студенческих научно-исследовательских работ.

Разработана нормативно-техническая документация: программа и методики исследовательских испытаний технологии получения экспериментальных образцов композитов (бетонов и растворов) на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья; лабораторный технологический регламент на производство бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья; технические условия на производство строительных композитов с использованием бесклинкерных вяжущих щелочной активации на основе местного некондиционного природного и вторичного сырья.

**Публикации.** Основные результаты и положения диссертационной работы представлены в 186 научных публикациях, в том числе, в 5 учебных пособиях, монографии, 36 статьях в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК, 23 статьях в изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science. Получено 7 патентов на изобретение.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 9 глав, заключения, списка литературы, включающего 388 наименований; изложена на 506 страницах машинописного текста, включающего 97 таблиц, 217 рисунков и фотографий, 8 приложений.

## **КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

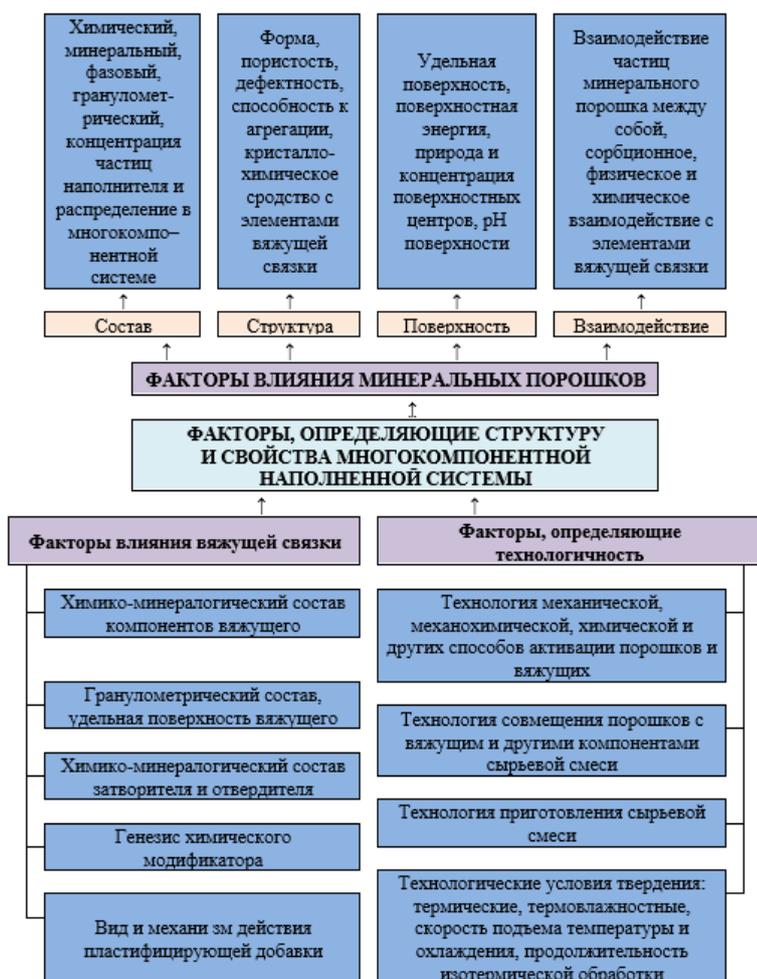
**Аналитический обзор современной научно–технической, нормативной, методической литературы.** На основании проведенного анализа большого объема исследований в области разработки и получения бесклинкерных щелочных цементов и композитов на их основе, выполненного российскими и зарубежными учеными, обозначена перспективность данного направления, активация алюмосиликатных порошков из техногенного и природного сырья растворами щелочных металлов, позволит получать строительные композиты с улучшенными химическими и физическими показателями, такие как высокопрочные бетоны, гибкая керамика, огне- и жаро- кислотостойкие материалы, для иммобилизации радиоактивных отходов. Рассмотрены теоретические основы получения и применения в строительстве вяжущих щелочной активации, отмечена схожесть цементного камня по вещественному составу с природными цеолитами, такими как филлипсит, анальцит, морденит, шабазит, гейландит, эпидесмин, натролит, гармотом и др. Приводится классификация активных минеральных и техногенных добавок как составных частей вяжущих систем, установлена эффективность их применения в многокомпонентных вяжущих и бетонах.

Доказано, регулируя количественное соотношение, химический и минералогический составы, удельную поверхность можно получать качественный долговечный материал с новым уровнем технологических и эксплуатационных характеристик. Рассмотрено влияние активных центров поверхности на реакционную способность минеральных добавок, установлено, что поверхность тонкодисперсной минеральной добавки отличается наличием центров Бренстеда, которые ускоряют расщепление силикатной и алюмосиликатной составляющих цементных минералов, участвуют в реакциях ионообмена, поддерживают градиент рН в цементной системе, приводящий к стабильности продуктов гидратации, а также способствуют процессам межзернового контактообразования.

Подтверждается особая роль щелочного активатора в формировании структуры и свойств бесклинкерных вяжущих, растворы жидких стекол природного и техногенного алюмосиликатного происхождения, оказались лучшими активаторами тонкодисперсных минеральных порошков. А разработка менее энерго- и ресурсозатратного щелочного активатора, позволит снизить себестоимость бесклинкерных композитов щелочного затворения, учитывая, что многие регионы страны обладают соответствующим природным потенциалом.

**Обоснование представлений о строительных искусственных композитах как объектах управления.** Изученная научно-техническая база производства бесклинкерных цементов щелочного затворения и композитов на их основе показала, что несмотря на ограниченность нормативной документации данное направление интенсивно развилось и успешно прошло экспериментальное и промышленное внедрения, здания и сооружения из шлакощелочных бетонов по настоящее время сохраняют свою эксплуатационную надежность и эстетический вид. Промышленный опыт производства и применения БВЦА, свидетельствует об их долговечности и возможности расширения области их реализации, как для дорожного, гидромелиоративного и сельскохозяйственного строительства, так и для изготовления конструктивных элементов зданий, работающих при различных условиях эксплуатации.

Проведенный системный анализ факторов влияния на структурообразование и набор свойств в композитах с использованием высокодисперсных порошков, активированных щелочным раствором, (рисунок 1) позволил выделить основные аналитические модули управления процессами гидратации и геополимеризации цементного щелочного камня. Теоретически обосновано, что для повышения эффективности получения БВЦА и композитов на их основе необходимо использовать комплексный подход, основанный на подборе рецептурно-технологических приемов.



**Рисунок 1** – Система факторов, определяющих структуру и свойства композитов на БВЦА

состава и технологических приемов обработки сырьевых материалов, степени дисперсности и удельной межфазовой поверхности, наполнения и соотношения основных и кислотных активных центров кристаллизации на поверхности твердого тела, получены зависимости, позволяющие контролировать структурообразование и кинетику набора свойств строительных композитов на БВЦА. Разработанные топологические модели структур многокомпонентных наполненных систем с минеральными и активными минеральными порошками, позволяют моделировать механизм структурообразования цементного камня, варьируя долей растворной составляющей, возможно управлять конкретным спектром свойств. Модель формирования структуры на основе кремнеземистых минеральных порошков в сочетании с гидратной известью, можно выделить как наиболее подходящей для описания модели структурообразования бесклинкерных композитов, с использованием тонкодисперсных минеральных порошков из отходов промышленности и природного сырья, активированных щелочными растворами натрия или

Применительно к проблеме получения эффективных БВЦА приведена классификация минеральных порошков по химическому строению породообразующих минералов; по концентрации активных поверхностных центров и адсорбционной способности; по степени дисперсности; форме и рельефу поверхности. На основании фундаментальных положений о закономерностях протекания процессов формирования структуры, зависящих от многих факторов и, в частности активности вяжущего, химико-минералогического

калия. При выборе сырьевых компонентов необходимо учитывать их химико-минералогический состав, совместимость, реакционную способность, концентрацию активной составляющей в вяжущей связке «минеральный порошок – щелочной затворитель». В качестве минерального порошка для получения бесклинкерных вяжущих щелочной активации можно использовать алюмосиликатные и кремнеземистые материалы, вторичного и природного происхождения, кристаллического, скрытокристаллического структурного состояния. **Научная гипотеза** заключается в получении качественной строительной продукции, без применения в составе материалов энерго- и ресурсоемкого портландцемента, и достигается щелочной активацией комплексных порошков алюмосиликатной природы из отходов промышленности и природного сырья, созданием условий для направленного управления процессами гидратации и геохимических преобразований, фазовым составом и поровой структурой цементного камня, обеспечивая тем самым заданные физико-механические и эксплуатационные свойства.

**Установление возможности совместимости составляющих цементной системы природного и техногенного происхождения и щелочного затворителя.** Предлагаемые научные и методологические подходы в многофункциональной синтезированной системе «состав – процесс – структура – свойство» позволяют на выходе получить недостижимые ранее показатели строительных композитов. Рассмотрены возможные способы оценки эффективности минеральных порошков в получении многокомпонентных систем по следующим параметрам, таким как прочность бетонного композита и экономия цементной составляющей в системе.

В качестве минеральных добавок для разработки эффективных рецептур многокомпонентных бесклинкерных вяжущих связок щелочного затворения, исследовались природные горные породы различного генезиса, техногенное и некондиционное сырье. Энергодисперсионный микроанализ исследуемых добавок показал существенное различие в химическом составе:

– вулканический туф, %:  $MgO = 0,20$ ;  $Al_2O_3 = 13,57$ ;  $SiO_2 = 73,67$ ;  $K_2O = 6,00$ ;  $CaO = 1,79$ ;  $Fe_2O_3 = 1,52$ ;  $TiO_2 = 2,85$ ; ппп = 0,40.

– окремненный мергель:  $MgO = 1,10$ ;  $Al_2O_3 = 5,47$ ;  $SiO_2 = 28,7$ ;  $Na_2O = 1,09$ ;  $CaO = 61,53$ ;  $Fe_2O_3 = 2,12$ .

– барханские пески, %:  $MgO = 2,41$ ;  $Al_2O_3 = 7,81$ ;  $SiO_2 = 59,54$ ;  $K_2O = 1,44$ ;  $CaO = 17,52$ ;  $Fe_2O_3 = 2,60$ ;  $Na_2O = 1,35$ ;  $SO_3 = 0,21$ ; ппп = 7,12.

– песчаник, %:  $ZnO = 0,03$ ;  $Al_2O_3 = 1,93$ ;  $SiO_2 = 66,00$ ;  $K_2O = 0,42$ ;  $Na_2O = 1,26$ ;  $CaO = 29,45$ ;  $Fe_2O_3 = 0,58$ ;  $TiO_2 = 0,32$ .

– известняк, %: MgO = 0,72; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1,55; SiO<sub>2</sub> = 5,05; K<sub>2</sub>O = 0,60; CaO = 90,14; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1,40; SO<sub>3</sub> = 0,49; ппп = 0,05.

– кварцевый песок, %: MgO = 6,32; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 14,99; SiO<sub>2</sub> = 73,83; K<sub>2</sub>O = 1,83; CaO = 0,60; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,97; SO<sub>3</sub> = 0,14; TiO<sub>2</sub> = 1,32.

– клинкерная пыль, %: MgO = 1,49; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 4,11; SiO<sub>2</sub> = 16,89; K<sub>2</sub>O = 1,57; CaO = 71,64; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 4,30.

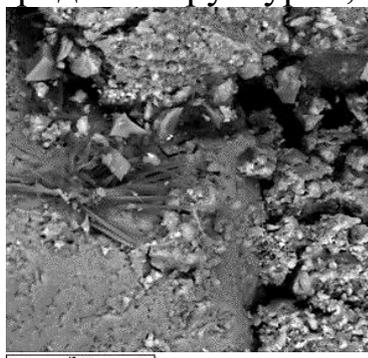
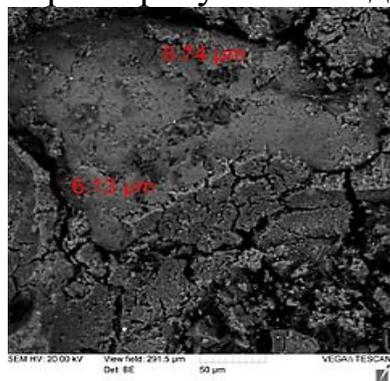
– аспирационная пыль, %: MgO = 0,97; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 4,68; SiO<sub>2</sub> = 20,31; K<sub>2</sub>O = 6,43; CaO = 64,15; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 3,47.

Определение количества бренстедовских активных центров кристаллизации на поверхности исследуемых порошков методом обменной емкости по отношению к ионам кальция было установлено, что наибольшую активность проявляют минеральные порошки цементной пыли, термоактивированного при 700 °С окремненного мергеля, что объясняется наличием на поверхности большого количества обменных центров, значительную часть которых составляют кислоты и основания по Бренстеду, способствующие катионному обмену  $2\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$  и формированию новообразований типа гидроалюмосиликатной цеолитовой фазы переменного состава.

**Изучение и обоснование закономерностей протекания процессов структурообразования и набора свойств бесклинкерного щелочного цементного камня.** Исследование, развитие и обоснование закономерностей протекания процессов структурообразования бесклинкерного щелочного цементного камня позволило выделить следующие основные этапы формирования структуры. На первой стадии в результате затворения смеси минеральных порошков и заполнителя щелочным раствором, за счет катиона щелочного металла повышается рН жидкой фазы, это приводит к самопроизвольной адсорбционной диспергации минеральных алюмосиликатных порошков. Под действием катиона  $\text{Na}^{2+}$ , выделяющегося из натриевого стекла происходит деструкция ионных и ковалентных связей в системах Si – O – Si и Al – O – Al, провоцируя освобождение катиона  $\text{Ca}^{2+}$  твердой фазы. Катионы  $\text{Ca}^{2+}$ , содержащиеся в составе минеральных порошков, ускоряют процесс коагулирования щелочных алюмокремнезолой, в дальнейшем служат адсорбентами щелочного катиона. Образованные, в результате катионного обмена  $2\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$  первичные новообразования, носят переменный характер. На следующем этапе, сформированная конденсационная структура преобразуется за счет массообменных процессов в коллоидной дисперсной системе, и перехода гидрозоль в твердую фазу, что интенсифицирует кристаллизацию структуры. Катионный обмен  $2\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$  продолжается и способствует химическим взаимодействиям в твердых фазах с ионами металлов едких щелочей, что повлечет связывание

алюмосиликатов и силикатов щелочными соединениями с одновременным протеканием гидратационных процессов. На этой промежуточной стадии структурообразования на состав новообразований оказывает влияние содержание щелочной составляющей. И на последней стадии структурообразования первичные твердые фазы нестабильного состава развиваются, приводя к формированию прочного кристаллического сростка нестабильного характера, свойства которого зависят от химико-минералогического состава, составляющих системы, природы щелочного раствора, дисперсности компонентов, условий твердения и др. Процесс формирования структуры можно охарактеризовать следующей цепочкой преобразований диспергация → коагуляция → конденсация → кристаллизация.

Для изучения продуктов структурообразования камня БВЩА с использованием в качестве реакционной составляющей порошки аспирационной пыли и окремненного мергеля, обожженного при температуре 700 °С, в качестве затворителя использовался щелочной раствор из жидкого натриевого стекла с силикатным модулем 2,8 и плотностью 1,42 г/см<sup>3</sup> проводились электронно-зондовые исследования и рентгенофазовый качественный анализ (РФА). Микроструктура основной массы камня БВЩА с термоактивированным мергелем 700 °С (рисунок 2) характеризуется неоднородной структурой, образованной частично

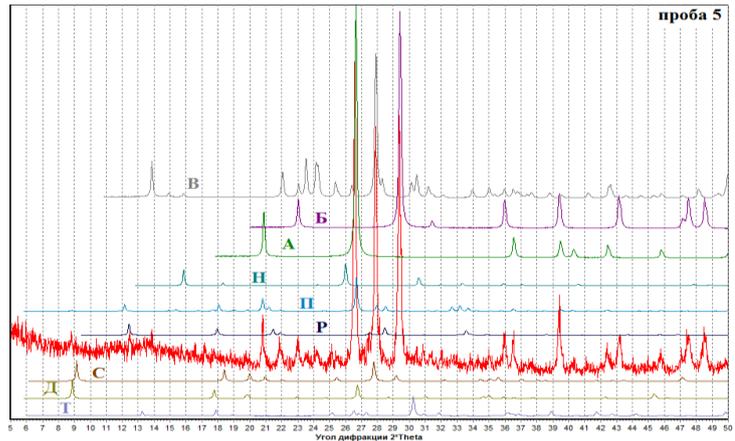


**Рисунок 2** – Микроструктура камня БВЩА на основе термоактивированного мергеля (700 °С)

микроструктурными, не окристаллизованными агрегатами гидроалюмосиликатного «цеолитового» состава, гидратами алюмосиликатов и силикатов кальция; железо, магний и калий связаны с алюмосиликатными гидратными соединениями.

По результатам РФА (рисунок 3) в камне БВЩА с термоактивированным мергелем 700°С, установлено присутствие кальцита, кварца, альбита, полевого шпата, окристаллизованных цеолитов, слюды типа гидромусковит.

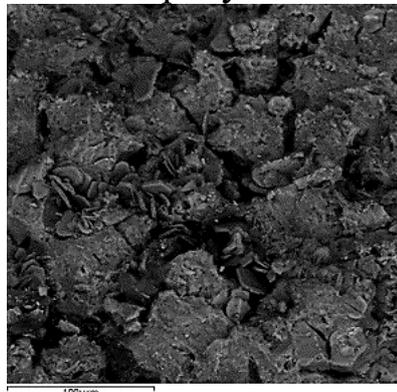
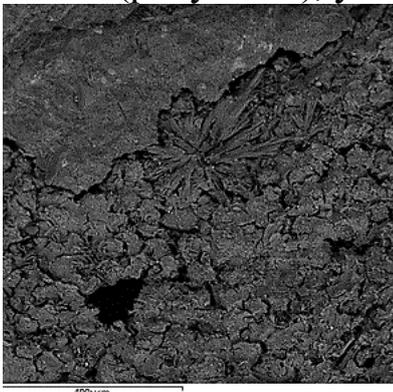
Микроструктура камня БВЩА с аспирационной пылью, характеризуется массивной неоднородной структурой (рисунок 4). В полостях, микротрещинах и межкристаллических пространствах развиты игольчатые кристаллы (длиной до 200-300 мкм) сульфоалюминатов кальция, иногда срастающиеся в «войлочные» агрегаты; в ассоциации с сульфоалюминатами присутствует тонковолокнистый гипс.



**Рисунок 3** – Дифрактограмма образца БВЩА на термоактивированном мергеле 700 °С: А – кварц, Б – кальцит, В – альбит, Д – мусковит, П – жисмондит, Р – гарронит, С – парагонит, Т - фошагит

Отмечается присутствие пластинчатых кристаллов гидроалюминатов кальция, массивных скрытокристаллических агрегатов алюмосиликатного состава и слагающих основную массу гидратированных кальциевых силикатов.

По результатам РФА камня БВЩА с использованием аспирационной пыли (рисунок 5), установлено присутствие кальцита, кварца, ларнита,



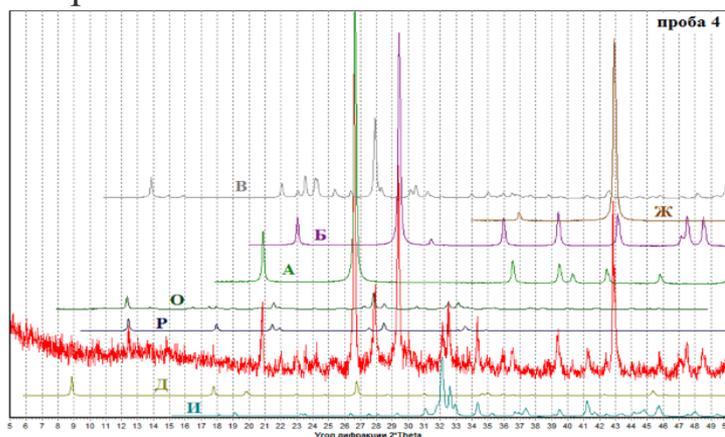
**Рисунок 4** – Микроструктура камня БВЩА на основе аспирационной пыли

полевых шпатов разного состава, оксида магния; проявлены выраженные рефлексы, свойственные мусковиту ( $2\theta \sim 8,8-8,9$ ) и цеолитам. Наиболее яркий рефлекс цеолитов соответствует гаррониту, но присутствует еще флуктуация в области рефлексов анальцима.

Обнаружено наличие таких минералов, как гидросиликаты, гидроалюминаты и гидросульфоалюминаты кальция. Результаты электрон-но-микроскопических исследований образцов камня БВЩА подтверждают алгоритм процессов формирования структуры, в котором ключевую роль выполняют катионы  $\text{Na}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , диспергируя алюмосиликатное вещество, вначале до размеров молекул, укрупняя до аморфитов, кристаллитов и, наконец, кристаллов, приводят к синтезу

цеолитовой фазы  $M_n[(AlO_2)_x(SiO_2)]_zH_2O$ , силикатов натрия и кальция  $nNa_2O_mSiO_{2p}H_2O$ ,  $xCaOSiO_2H_2O$  переменного состава.

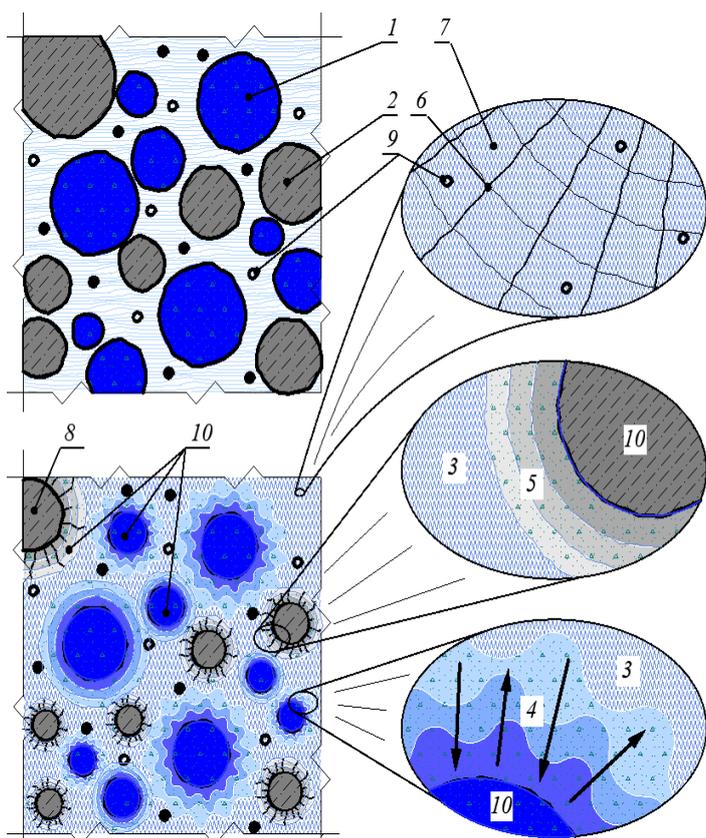
Модель структуры цементного камня многокомпонентной наполненной системы «активные минеральные порошки – щелочной активатор» (рисунок 6) можно охарактеризовать, следующими структурными элементами: дисперсионная среда; межфазовая диффузионная контактная зона «частицы порошка – гель  $Na_2SiO_3$ »;



**Рисунок 5** – Дифрактограмма образца БЦЩА на аспирационной пыли: А – кварц, Б – кальцит, В – альбит, Д – мусковит, И – ларнит, Н – анальцит, П – жисмондит, Р – гарронит, Ж – оксид магния

реакционный минеральный порошок, состоящий из прореагировавшей и непрореагировавшей составляющей. Процесс структурообразования и формирования свойств бесклинкерного камня щелочной активации на вяжущих связках «активные минеральные порошки – щелочной активатор» с использованием отходов цементной промышленности и местного природного сырья алюмосиликатной природы показало, что в результате затворения смеси порошков и заполнителя щелочным раствором, происходит повышение энергетического потенциала на поверхности частиц минерального порошка, пространство между зернами твердой фазы уменьшается, жидкая фаза перераспределяется к зоне контакта «частицы порошка – гель  $Na_2SiO_3$ », поверхность минеральных частиц служит подложкой для кристаллизации новообразований в диффузионном межфазовом слое, типа геля кремниевой кислоты, гидросиликатов натрия или калия, гидроалюмосиликатов и гидрогранатов натрия и кальция, кальцита и являются аналогами природных довольно прочных и долговечных минералов, как щелочных и щелочноземельных цеолитов, слюды, гидрослюды.

**Исследование влияния химического и минералогического составов минеральных составляющих на состав новообразований и структуру бесклинкерного камня.** Влияние химико-минералогического состава порошкообразных составляющих вяжущей связки на состав новообразований и структуру бесклинкерного камня изучали по температурным эффектам, термогравиметрическим кривых и определению содержания адсорбционной и конституционной воды.

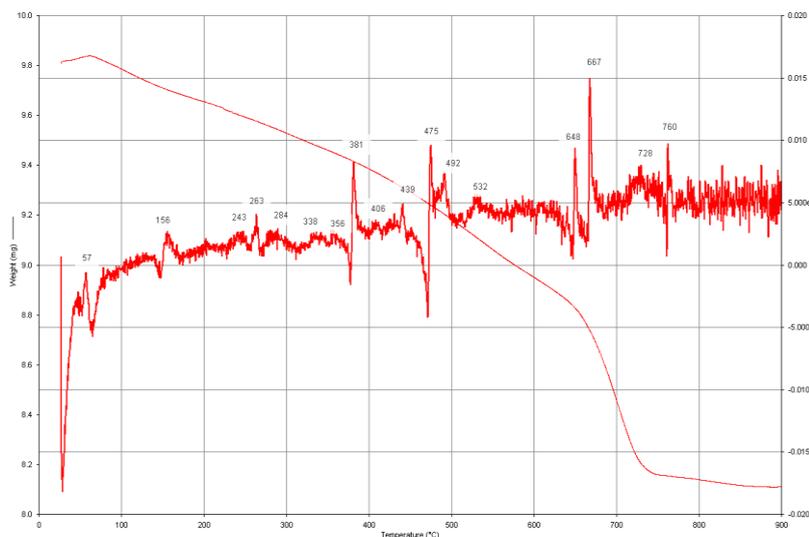


**Рисунок 6** – Топологическая модель структуры цементного камня: 1 – частицы реакционного порошка; 2 – частицы минерального порошка; 3 – дисперсионная среда; 4 – межфазовая диффузионная контактная зона; 5 – щелочной затворитель в зоне контакта с твердыми частицами; 6 – кристаллические сростки новообразований; 7 – прореагировавшие составляющие; 8 – непрореагировавшие составляющие; 9 – поры; 10 – кристаллические фазы в структуре.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) и термогравиметрическая (ТГ) кривая цементного камня на вяжущей связке «термоактивированный мергель 700 °С – щелочной раствор» (рисунок 7) подтвердили присутствие эндоэффектов при температуре 156 и 284 °С соответствующие гидратации гидроалюмината кальция состава  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , с дальнейшим переходом в восьми водный гидроалюминат с гексагональной кристаллической решеткой и гидроксид алюминия:  $2(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ . Эндоэффекты при температуре (t) 245, 264 °С соответствуют удалению цеолитной воды; при t 338, 538 °С подтверждают наличие гидроалюмината кальция состава  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; при t 475 °С указывает на наличие мусковита в структуре образца; при t 475, 667 °С соответствуют кальциту; при t 728 и 760 °С наблюдается разрушение решетки мусковита. Температурный интервал удаления адсорбционной воды 60 – 200 °С составляет 7–9 %, потеря конституционной воды при температуре 650 – 750 °С – 46–48%.

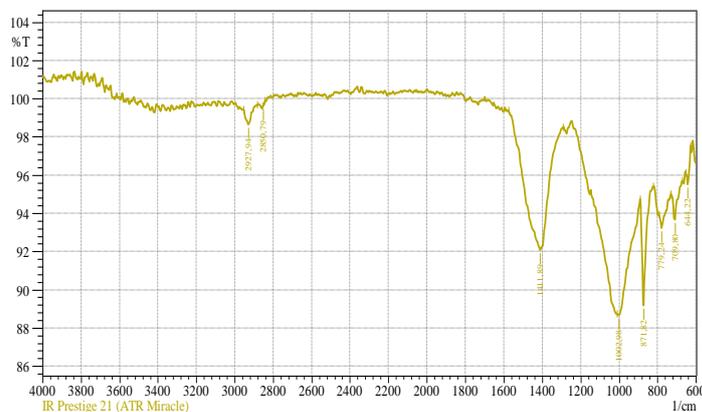
Исследование цементного камня на портативном рентгенофлуоресцентном анализаторе MetЭксперт по измерению массовой доли химических элементов в веществах, в твердом состоянии, подтвердило присутствие в цементном камне гидросиликатов кальция и

гидроферритов кальция. Элементный состав цементного камня, %: Si = 36,61; Ca = 45,16; Ti = 0,39; Fe = 17,82.



**Рисунок 7** – ДТА и ТГ кривая образца камня БВЩА на основе термоактивированного мергеля (700 °С)

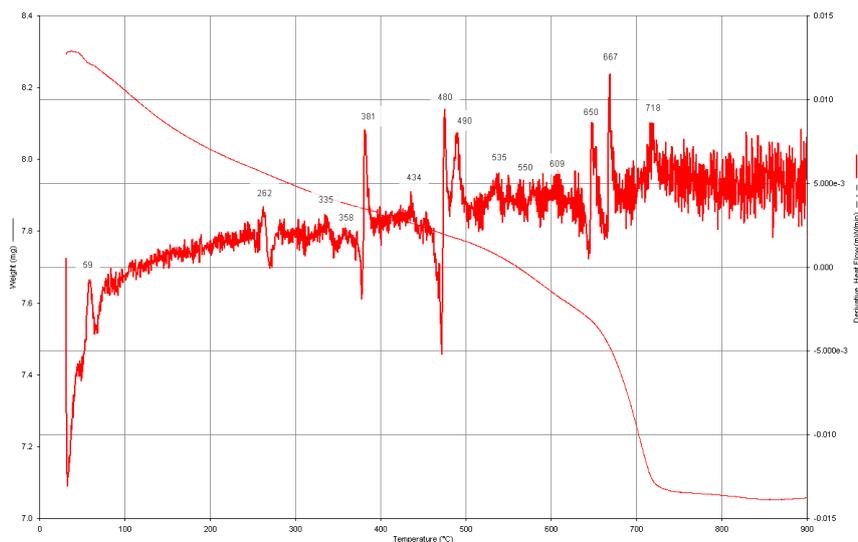
Инфракрасный спектрометрический анализ (ИКС), выполненный на приборе ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Prestige-21 с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения Miracle фирмы Pike Technologies, подтвердил присутствие минералов группы кальцит, доломит, которые характеризуются пиками поглощения при 1450 – 1435  $\text{см}^{-1}$ ; кварц 887 – 897  $\text{см}^{-1}$ ; ортоклаз 748 – 710  $\text{см}^{-1}$  (рисунок 8).



**Рисунок 8** – ИКС цементного камня состава «термоактивированный мергель (700 °С) – щелочной раствор»

Кривая ТГ и ДТА цементного камня на бесклинкерном вяжущем щелочной активации связки «аспирационная пыль – щелочной раствор» (рисунок 9) показали присутствие эндоэффектов при температуре 240 °С, соответствующее содержанию цеолитовых фаз; при t 381 °С соответствует игольчатым кристаллам характерным для структуры этtringита, «войлочным» агрегатам  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и гидроалюминатам кальция сложного состава. Эндоэффект при t 262 °С соответствует восьми водному гидроалюминату кальция  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Эндоэффекты при t 358, 535

°C указывают на наличие гидроалюмината кальция состава  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , при данной температуре происходит дальнейшая гидратация  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Эндоеффект при  $t$  490 °C подтвердил наложение двух пиков – один из них дегидратация, характерная для сульфоалюмината кальция и второй эндоеффект дегидратация гидрохлоралюмината кальция. При температуре 640 °C эндоеффект характерен для карбоната магния и может свидетельствовать о наличии глинистых минералов групп каолинита, мусковита и монтрилонита.



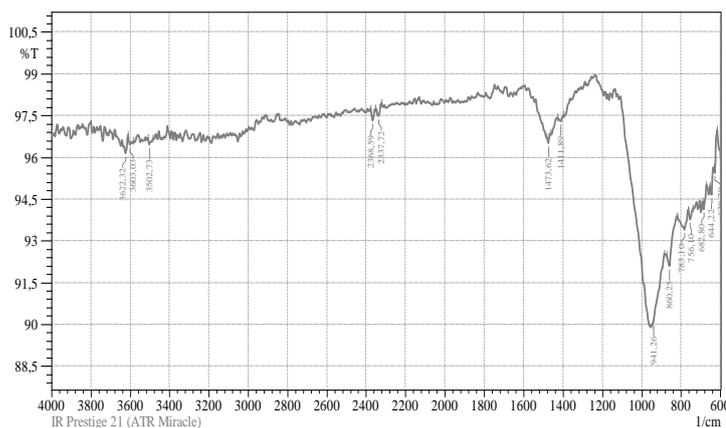
**Рисунок 9 – ДТА и ТГ кривая образца камня БВЩА на аспирационной пыли**

Эндоеффект при  $t$  750 °C полная дегидратация гидроалюмината кальция. Температурный интервал удаления адсорбционной воды 60 – 200 °C составляет 22,7%. Потеря конституционной воды происходит при температуре 650 – 750 °C составляет 42 – 44%. Существенная разница в содержании адсорбционной влаги вызвана природой аспирационной пыли, являющегося продуктом сырьевого шлама, подтверждением этому высокий показатель потребности в щелочном растворе цементного теста; конституционная вода находится в сопоставимо одинаковых пределах, что обосновано схожестью химико-минералогического состава исследуемых порошков.

Исследование цементного камня на портативном рентгенофлуоресцентном анализаторе MetЭксперт по измерению массовой доли химических элементов в веществах в твердом состоянии, подтвердило присутствие в цементном камне гидросиликатов, гидроалюминатов и гидроферритов кальция. Элементный состав цементного камня, %: Al = 7,18; Si = 39,50; Ca = 46,68; Ti = 0,80; Fe = 5,39; Ni = 0,17; Sr = 0,25.

На ИКС анализах обнаружено присутствие минералов группы алюмосиликатов Si-O-Al, характеризующиеся пиками поглощения при  $870\text{-}500\text{ см}^{-1}$  (рисунок 10). Проведенный спектр исследований доказывает,

что структурообразующий состав продуктов гидратации и геопреобразований камня БВЩА определяется в основном химико-минералогическим составом твердой фазы связки. Аспирационная пыль и термоактивированный мергель отличаются генезисом, но химический и минеральный составы порошков существенно не различаются, что подтверждается результатами ДТА, ИКС и электронно-зондовыми исследованиями камня БВЩА на их основе.



**Рисунок 10** – ИКС цементного камня состава «аспираторная пыль – щелочной раствор»

Для установления зависимости влияния рецептурно-технологических факторов на свойства цементного камня методом ОВРК исследовали удельную свободную энергию поверхности (СЭП). На рисунках 11 – 16 приведены функциональные зависимости линейного

характера Оунса-Вендта  $\frac{\sigma_L(\cos\theta+1)}{2\sqrt{\sigma_L^D}} = f\left(\frac{\sqrt{\sigma_L^P}}{\sqrt{\sigma_L^D}}\right)$  для исследуемых образцов,

позволяющие оценить вклад поляризационной (химической) и дисперсионной (физической) составляющей в суммарное значение СЭП. Анализ результатов СЭП показал, образцы «реакционный порошок + заполнитель +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ » водного и воздушно сухого хранения  $20 \pm 2$  °С в 28 суточном возрасте имеют показатели полярной и дисперсионной составляющих СЭП (меньше на 14 – 16%), подтверждающие менее реакционноспособные, плохо смачиваемые поверхности материала, что характеризует высокую прочность, но сформированная структура на этой стадии образцов воздушно-сухого твердения недостаточно однородная, о чем свидетельствует разброс значений СЭП. Поверхность образцов 1 года хранения «реакционный порошок + заполнитель +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ » сопоставимо с образцами 28 суточного возраста и отличается тем, что значение дисперсионной составляющей поверхностного натяжения выше – поверхность состоит из более мелких частиц.

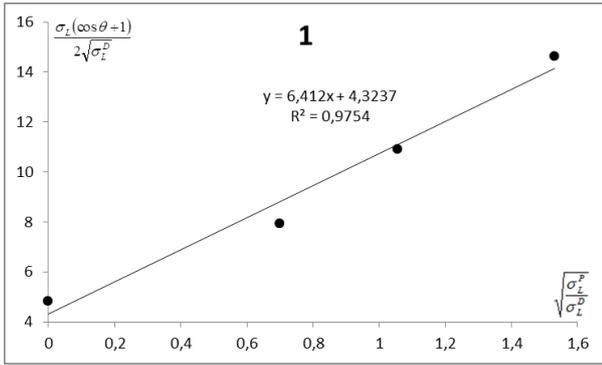


Рисунок 11 – Образцы состава «Аспирационная пыль + наполнитель +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ » (водное хранение)

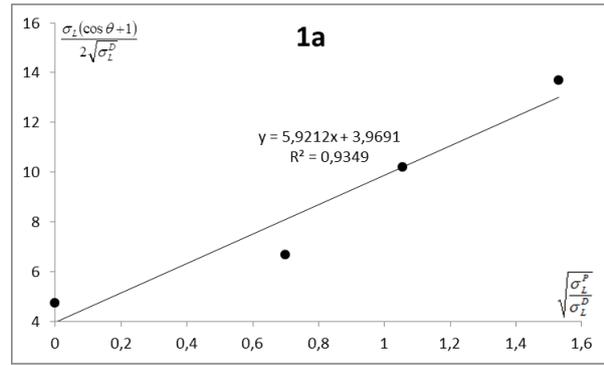


Рисунок 12 – Образцы состава «Аспирационная пыль + наполнитель +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ » (воздушно-сухое хранение)

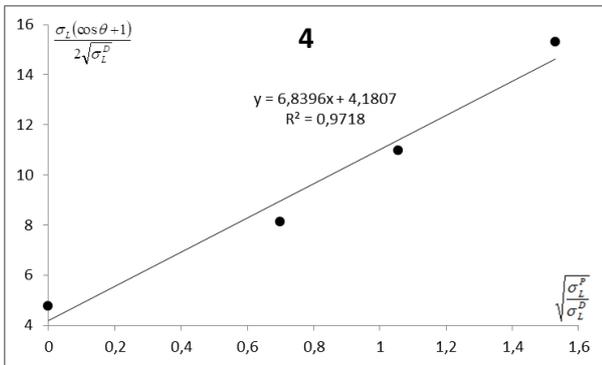


Рисунок 13 – Образцы состава «Мергель 700 °С + наполнитель +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ » (водное хранение)

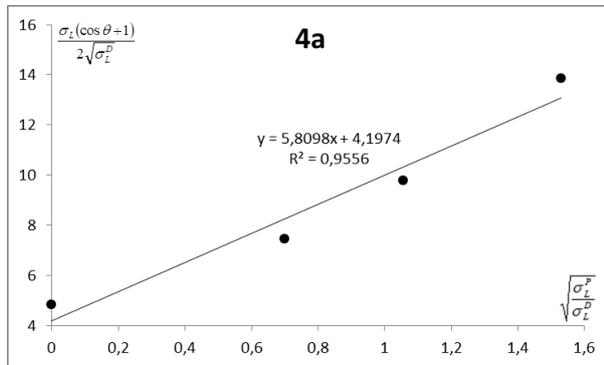


Рисунок 14 – Образцы состава «Мергель 700 °С + наполнитель +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ » (воздушно-сухое хранение)

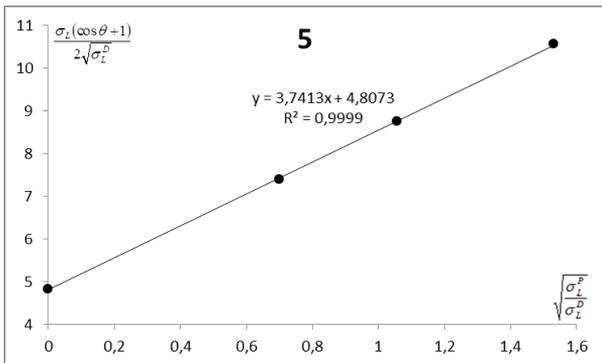


Рисунок 15 – Образцы состава «Реакционный порошок + наполнитель +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ » возраст 1 год

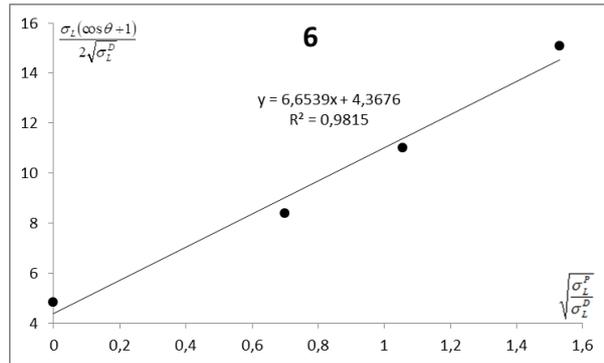


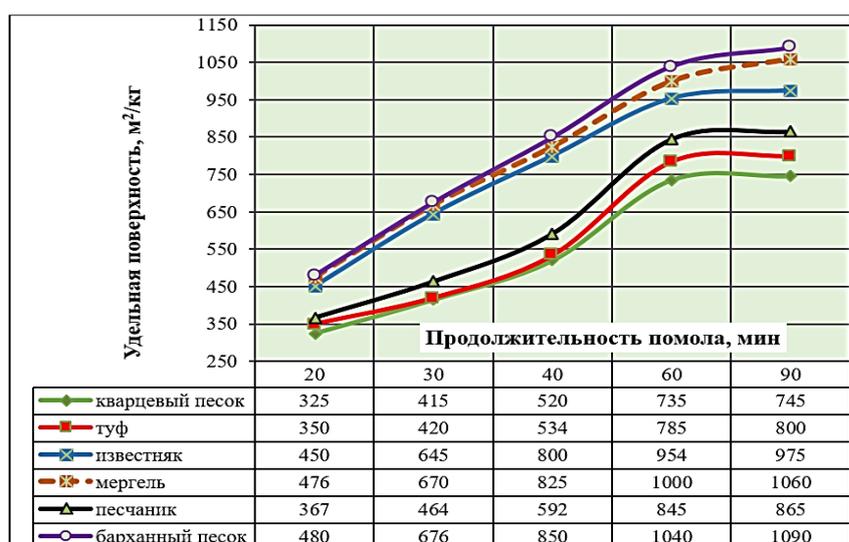
Рисунок 16 – Образцы состава «Реакционный порошок + минеральный порошок + наполнитель +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ » возраст 1 год»

Полярная составляющая СЭП значительно ниже, поверхность мало реакционноспособная, плохо смачивается водой, следовательно, бетонные образцы характеризуются более высокими показателями прочности и

долговечности, а низкий разброс значений СЭП указывает на высокую однородность и плотность поверхности. При снижении концентрации реакционного порошка полярная составляющая СЭП увеличивается, что свидетельствует о том, что прочностные характеристики бетона несущественно, но снижаются.

Проведенные исследования подтверждают присутствие во всех композициях гидроалюмосиликатной цеолитовой фазы переменного состава, сульфалюминатов кальция, гидроалюминатов кальция, кальциевых силикатов, ларнита и др., что обеспечивает мало реакционную и плохо смачиваемую поверхность материала, подтверждая тем самым создание прочной и долговечной строительной продукции на основе БВЩА с использованием комплексных порошков алюмосиликатной природы из отходов промышленности и природного сырья.

**Выявление оптимальной степени дисперсности и концентрации компонентов системы «минеральная составляющая – щелочной затворитель».** Выявлена оптимальная степень дисперсности и концентрации компонентов системы «минеральная составляющая - щелочной затворитель», так как именно с развитием поверхности твердых тел начинаются химические процессы взаимодействия и активации, согласно закону действующих масс. Для изучения влияния удельной поверхности минеральных составляющих на свойства цементного теста щелочного затворения были приготовлены исследуемые порошки измельчением в вибрационной шаровой мельнице ВМ-20 (рисунок 17).



**Рисунок 17 –**  
График зависимости удельной поверхности порошков от продолжительности измельчения

Установлено, что удельная поверхность исследуемых порошков возрастает с увеличением времени измельчения, но зависит от химико-минералогического состава. Доказано, что с увеличением удельной

поверхности исследуемых порошков при затворении жидким натриевым стеклом с силикатным модулем 2,8 и плотностью 1,42 г/см<sup>3</sup> нормальная густота цементного теста увеличивается на 3 – 4 % и изменяется в пределах 41,7 – 57,5 % в зависимости от природы материала; сроки схватывания не нормируются.

Установлена реакционная способность аспирационной, клинкерной пыли и термоактивированного мергеля, являясь продуктами теплового воздействия, обладают вяжущей способностью самостоятельно, без вмешательства катализаторов-ускорителей (Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>), схватываться, твердеть и наращивать прочность (таблица 1). Отходы цементного производства использовали в естественном виде, без механической обработки.

**Таблица 1** – Свойства цементного теста на вяжущей связке  
«реакционный порошок – Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>»

№	Показатели качества	Мергель 700 °С, S <sub>уд</sub> = 526 м <sup>2</sup> /кг		Аспирационная пыль, S <sub>уд</sub> = 280 м <sup>2</sup> /кг			Клинкерная пыль, S <sub>уд</sub> = 210 м <sup>2</sup> /кг		
		вид затворителя							
		Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	
1	НГЦТ, %	56,5	40,0	72,5	42,0	70,0	50,0	30,0	
2	Сроки схватывания, начало/конец, час-мин.	$\frac{00-26}{00-32}$	$\frac{01-37}{06-29}$	$\frac{00-16}{00-31}$	$\frac{06-08}{07-16}$	$\frac{00-24}{00-36}$	$\frac{00-40}{01-20}$	$\frac{00-54}{01-56}$	

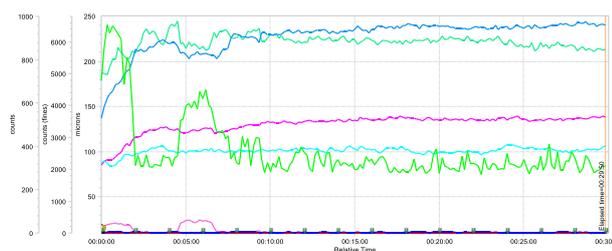
Исследованы гранулометрический состав и форма зерен аспирационной и клинкерной пыли, термоактивированного мергеля на лазерном анализаторе размера частиц Lasentec D600L с системой лазерной видеомикроскопии V819 (диапазон измерения размера частиц 500 нм-1000 мкм) (таблица 2 и рисунок 18 а, б, в).

Анализ выполнялся при постоянном перемешивании в воде, при температуре 23,3±0,3 °С; продолжительность измерения 30 минут, измерение через каждые 10 секунд, количество измерений для одного анализа 180. Гранулометрический анализ размера частиц показал, что во

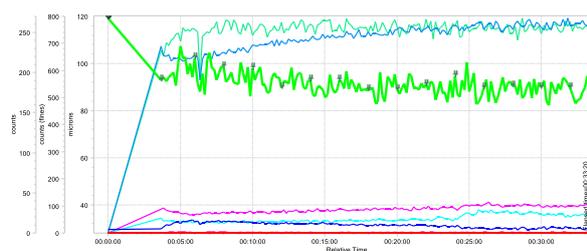
всех пробах дисперсного материала преобладают частицы в размерном диапазоне 10 – 50 мкм, в порошке термоактивированного мергеля фракции 1–5 и 5–10 мкм сопоставимо выше, примерно на 50%; зерна характеризуются неправильной геометрической формой (угловая и зернистая) со средней степенью сферичности и округлости.

**Таблица 2 – Результаты гранулометрического анализа порошков**

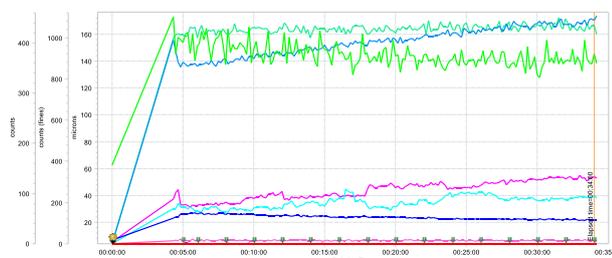
Образец	Содержание частиц в размерном диапазоне (мкм), %							
	<1	1–5	5–10	10–50	50–250	250–500	500–1000	>1000
Мергель 700°С	0,00	19,62	26,25	47,42	6,66	0,05	0,002	0,00
Клинкерная ПЫЛЬ	0,00	4,64	7,87	64,76	22,64	0,09	0,001	0,00
Аспирационная ПЫЛЬ	0,00	10,61	13,79	52,33	22,91	0,34	0,01	0,00



а)



б)



в)

**Рисунок 18 – Зависимости размеров и количества частиц от времени измерения частиц мергеля 700 °С (а), клинкерной (б) и аспирационной (в) пыли**

Введение в систему минеральных порошков более высокой дисперсности с размером мелкой фракции до 10 мкм, позволит создавать плотную упаковку, что благоприятно отразится на структуре и прочности строительных композитов.

Исследовано влияние концентрации связки «реакционный порошок – минеральный порошок – щелочной раствор» на свойства цементного камня. Введение минерального порошка в связку позволит продлить сроки схватывания, снизить потребность в щелочном растворе и улучшить показатели вяжущей связки в целом. Прочностные показатели образцов на вяжущих связках «реакционный порошок (65%) – клинкерная пыль (15%)

– минеральный порошок (20%) –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ » с минеральными порошками 20 минутного помола из мергеля и вулканического туфа показали 29,1–29,8 МПа на 60 сутки, что привело к максимальному приближению этих показателей к значениям активности контрольных образцов без использования добавки; с порошками из барханных и кварцевых песков, известняка, песчаника прочность изменялась в пределах 22–25,4 МПа на 60 сутки; начало схватывания вяжущих связок удлинились на 20 – 40 минут, нормальная густота цементного теста снизилась 13–20 %. Следует отметить, снижение концентрации реакционной составляющей вяжущей связки не приводит к приросту прочности на 28 сутки, поэтому целесообразней использование минеральных порошков из окремненного мергеля и вулканического туфа в небольших дозировках 5–10 %.

Проведенный комплекс исследований установил взаимосвязь параметров степени дисперсности, гранулометрии реакционных порошков природного и техногенного происхождения, концентрации компонентов системы «минеральная составляющая - щелочной затворитель» и свойств цементного теста и камня.

**Разработка рациональных и эффективных составов цементов щелочной активации и долговечных бесклинерных композитов на их основе.** Приводятся результаты исследований по разработке эффективных составов бесклинкерных вяжущих щелочной активации и строительных композитов на их основе. Составы и свойства эффективных рецептур БВЩА с использованием наиболее эффективных минеральных порошков и щелочного затворителя представлены в таблице 3.

Установлено, что совместное использование реакционных порошков, микронаполнителя в количестве 10% и смешанного затворителя ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (80%) +  $\text{NaOH}$  (20%)), привело к снижению концентрации вяжущей связки и созданию плотной упаковки межпорового пространства в теле цементного камня, что содействует приросту прочности в сопоставлении с контрольными образцами до 5 – 10 %, а ключевым моментом будет экономия щелочного раствора (17 – 27%) и удлинение сроков схватывания на 30 – 40 минут.

Разрабатывая составы строительных растворов необходимо учитывать требования по пластичности смеси, так как важно обеспечить удобоукладываемую массу для заполнения пустот и неровностей на различных поверхностях; по прочности и адгезионному сцеплению раствора с кирпичным или бетонным основанием, в противном случае не избежать деформаций вплоть до разрушения ограждений; сохраняемости растворной смеси для предотвращения преждевременного схватывания раствора до его использования после приготовления.

Для разработки составов строительных растворов на БВЩА в качестве

мелкого заполнителя использовались некондиционные барханные и кварцевые пески, отличающиеся друг от друга как гранулометрическим, так и минералогическим составом; рецептуры и свойства приводятся в таблице 4.

**Таблица 3 – Рецептуры и свойства БВЦА**

№ состава	Минеральный порошок	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /кг	НГ, %	Сроки схватыв. час-мин	Прочность на сжатие, МПа		
					7сут.	28сут.	60 сут.
аспирационная пыль (75%) + клинкер. пыль (15%) + мин. порошок 10% + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + NaOH							
1	Вулканический туф	350	52,0	<u>00-57</u> 01-32	13,0	23,1	30,2
2		534	53,2	<u>00-47</u> 01-16	14,2	24,5	32,3
3	Барханный песок	480	53,4	<u>00-54</u> 01-58	12,1	21,3	28,0
4		850	54,6	<u>00-42</u> 01-37	13,6	23,7	29,8
5	Мергель	476	51,4	<u>00-59</u> 01-29	13,5	23,0	31,0
6		825	52,2	<u>00-44</u> 01-11	15,4	24,5	33,4
мергель 700 °С (75%) + клинкер. пыль (15%) + мин. порошок 10% + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + NaOH							
7	Вулканический туф	350	36,0	<u>01-00</u> 01-49	14,8	31,9	37,7
8		534	36,5	<u>00-51</u> 01-34	15,2	32,7	38,6
9	Барханный песок	480	32,5	<u>01-06</u> 02-14	13,0	25,6	29,2
10		850	32,9	<u>01-00</u> 02-06	14,4	26,7	30,9
11	Мергель	476	33,0	<u>01-03</u> 01-54	16,0	32,1	40,0
12		825	33,5	<u>00-53</u> 01-37	16,5	32,7	41,9
контрольные образцы							
13	Аспирац. пыль	280	63,0	<u>00-34</u> 00-51	13,9	22,5	29,2
14	Мергель 700 °С	320	46,1	<u>00-42</u> 00-58	15,4	32,0	36,0

Для активации порошкообразной составляющей применялись натриевое жидкое стекло и гидроокись натрия в соотношении 80:20%. Подвижность растворных смесей состава 1:1 с использованием барханных песков (БП) и аспирационной пыли составила 8 см; а термоактивированного мергеля – 5 см; использование кварцевого песка (КП) привело к небольшому снижению подвижности 7 см и 4 см соответственно. Сохраняемость

формовочных смесей изменялась в пределах 30 – 37 минут. Подвижность растворных смесей состава 1:2 практически не изменилась, но жизнеспособность массы возросла до 64 минут. Удобоукладываемость растворных смесей состава 1:3 снизилась соответственно на один порядок, но сохраняемость массы выросла в 2 раза.

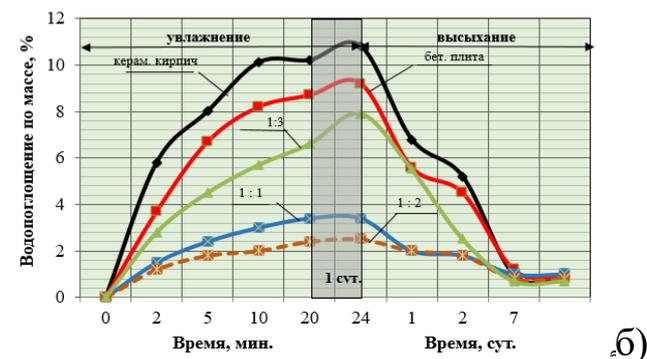
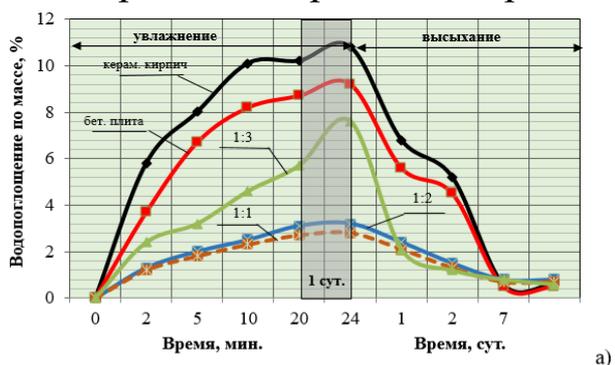
**Таблица 4 – Составы и свойства строительных растворов на основе БВЦА**

Заполнит.	Состав	Плотность раствора, кг/м <sup>3</sup> в возрасте, сут.			Водопоглощение %	Прочность на сжатие, МПа, в возрасте, сут.		Марка раствора	Адгезионная прочность, МПа, 28сут	
		2	7	28		7	28		бетон	кирпич
«аспирационная пыль + клинкер. пыль 15% + мин. порошок 10% + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + NaOH»										
КП	1:1	2090	2075	2024	3,1	9,2	14,6	M150	0,641	0,686
БП		2041	2026	1975	3,5	7,5	12,3	M100	0,632	0,670
КП	1:2	2057	2042	1990	2,7	8,4	14,0	M150	0,708	0,627
БП		2004	1988	1938	3,0	8,0	13,4	M150	0,698	0,619
КП	1:3	1995	1978	1927	7,6	2,2	9,3	M75	0,630	0,634
БП		1971	1954	1902	7,8	1,6	8,2	M75	0,625	0,629
«мергель 700 °С + клинкер. пыль 15% + мин. порошок 10% + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + NaOH»										
КП	1:1	2108	2093	2042	3,3	9,7	14,8	M150	0,626	0,631
БП		2060	2044	1994	3,6	7,4	12,4	M100	0,601	0,611
КП	1:2	2081	2066	2015	2,6	9,9	15,1	M150	0,723	0,716
БП		2028	2011	1960	3,3	8,4	13,6	M150	0,695	0,691
КП	1:3	2061	2045	1996	7,9	1,9	8,8	M75	0,628	0,636
БП		2021	2005	1995	7,9	1,4	8,0	M75	0,624	0,630

Плотность в составах 1:2 и 1:3 постепенно понижается с связи уменьшением доли вяжущей связки «реакционный порошок – клинкерная пыль – минеральный порошок – (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + NaOH)», в составах с использованием барханных песков это проявляется в большей мере, что является следствием невысокой насыпной плотности, на вторые сутки на 0,14 – 0,16 %, на 7 сутки после повторного взвешивания наблюдалось снижение плотности на 0,71 – 0,74 %, на 28 сутки было зафиксировано снижение плотности до 2,45 – 2,6 %, в последующие сроки твердения потери в массе не наблюдалось.

Потерю в массе образцов строительного раствора можно объяснить присутствием в щелочном затворителе определенной доли воды (50-70%), и в результате сложных преобразований в многокомпонентной системе происходит формирование структуры, в которой катализаторами являются вода, углекислота воздуха и катионы щелочных металлов. Интегральное

снижение плотности обусловлено развитием твердых фаз, приводящее к формированию прочного кристаллического сростка. Внутреннее строение пор, капилляров, пустот можно исследовать по динамике водонасыщения и дальнейшего высыхания (рисунок 19). Первые 20 минут быстрого водонасыщения характеризует количество открытой пористости и сообщающихся капилляров. Участок кривой, характеризующий этот период равномерно возрастает и определяет пропускную способность магистральных пор и капилляров.



**Рисунок 19** — Динамика водопоглощения и высыхания образцов строительного раствора; а) — аспирационная пыль; б) — термоактивированный мергель

состава 1:3 установила наличие капиллярных пор, определяемое начальным 20 минутным насыщением жидкости и по показателю остаточной влажности присутствие небольшого количества переходных микропор радиусом 50—1000Å и более, в которых вода хранится под действием твердофазовой поверхности.

Строительные растворы составов 1:1 и 1:2 на основе и аспирационной пыли, и термообработанного мергеля характеризуются невысоким процентом водонасыщения, следовательно, минимальной открытой пористостью, а по остаточной влажности можно сделать вывод, что поровая структура в щелочных композициях достаточно плотная и характеризуется

В период более 20 минут до конца суток свойственна тенденция к замедленному насыщению водой, и определяется он перераспределением жидкости по весьма малым контракционным и гелевым порам (~1,5нм) цементного камня. Последующие сутки высыхания в естественных условиях определяются более растянутыми по времени кривыми, и динамика уменьшения массы образцов зависит от свойств материала, его строения. Показатель остаточной влажности и будет оценивать наличие очень мелких капиллярных, гелевых и контракционных пор и внутреннюю микроструктуру в целом. Динамика водонасыщения образцов раствора на основе исследуемых активных порошков

контракционными и гелевыми микропорами цементного камня, которые являются безопасными в процессе эксплуатации строительных композитов.

Для определения силы отрыва образца, затвердевшего раствора, на основе БВЩА от основания были подготовлены стенды из бетонной плиты и кирпичной стены, для имитации более естественных эксплуатационных условий, на которые равномерно укладывали разработанные составы растворных смесей составов 1:1, 1:2 и 1:3; исследования проводили согласно ГОСТ 31356-2013. Проведя визуальный осмотр образцов на вяжущих связках «активный + минеральный порошок 10% + Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + NaOH» после испытания, (рисунок 20) можно констатировать, что прочность растворной части меньше прочности в контактной зоне. Анализируя результаты показателей адгезионной прочности по всем составам, в целом можно отметить, что она изменяется в пределах 0,60 – 0,72 МПа, а если судить конкретно по составам, то растворы на вяжущей связке «мергель 700°С + клинкерная пыль – туф 10% + Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + NaOH» состава 1:2 на мелком заполнителе Червленского месторождения показали адгезию 0,72 МПа с бетонной основой; 0,71 МПа с кирпичным основанием.



**Рисунок 20** – Проведение испытаний на адгезию строительного раствора на БВЩА от основания

Следует отметить, что при изучении адгезии раствора в зоне поверхностных слоев образцов с воздухом прочность выше, чем в самой растворной части, так как при взаимодействии щелочного раствора с углекислым газом:

$$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Si}(\text{OH})_4 \downarrow + \text{Na}_2\text{CO}_3$$

образуется гель кремниевой кислоты, ускоряющий процесс твердения и набора прочности материала.

На процессы формирования структуры и свойств цементного камня влияют различные факторы, одним из них можно считать долю заполнителя в объеме бетонной смеси, поэтому необходимо подобрать наиболее оптимальное соотношение порошкообразной вяжущей связки «активный порошок + минеральный порошок» и мелкого заполнителя (М.З./РК); в качестве минерального порошка использовался мергель в естественном состоянии 40 минутного помола  $S_{уд} = 825 \text{ м}^2/\text{кг}$ , щелочной затворитель применялся смешанный Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + NaOH при соотношении 80:20%; заполнитель использовался местный - кварцевый песок Червленского месторождения, щебень фракции 5–20 мм Серноводского. В разработанных составах расход щебня оставался постоянным, варьировалось отношение

М.З./ПК в пределах 0,5 – 4,0, результаты испытаний на определение влияния между мелким заполнителем и реакционным порошкообразным компонентом (ПК) представлены в виде графика зависимости на рисунке 21. Результаты исследования показали максимальное значение прочности у образцов с отношением М.З./ПК равным 1,5 – 40,3 МПа на связке из аспирационной пыли и немного выше 41,6 МПа с термообработанным мергелем.



**Рисунок 21** – Исследование влияния соотношения М.З./ПК на прочность бетона

В бетонных композитах щелочного затворения, щелочной раствор является первостепенным вяжущим, и без него невозможно получить желаемый результат, необходимо исследовать влияние отношения щелочной раствор к реакционному порошку (ЩР/ПК); в этом случае расход крупного и мелкого заполнителей и доля вяжущей порошкообразной связки «активный порошок + минеральный порошок» оставались постоянными. Количество щелочного затворителя подбирали так, чтобы отношение  $(\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH})/\text{ПК}$  изменялось в пределах 0,65 – 0,8, зависимости влияния отношения ЩР/ПК на кубиковую и призмную прочность бетона представлены на рисунке 22.



**Рисунок 22** – Зависимость влияния отношения ЩР/ПК на кубиковую (а) и призмную (б) прочности

Для вяжущей связки «аспираторная пыль – клинкерная пыль – мергель –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ » кубиковая прочность 41,5 – 43,4 МПа,

призмная 36,5 – 38,1 МПа достигаются при отношении ЩР/РК = 0,65 – 0,7; «термообработанный мергель – клинкерная пыль – мергель –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  +  $\text{NaOH}$ » прочность изменялась в пределах 43,6 – 42,5 МПа при отношениях ЩР/РК = 0,60 – 0,65. Следовательно, при повышении расхода щелочного затворителя повышается количество сухого вещества в щелочном растворе и, достигая критического значения, приводит к понижению прочности. Призмная прочность по мере повышения отношения ЩР/РК до оптимальных значений существенно не изменяется, но после достижения критического значения начинает уменьшаться, объяснение этому служит то, что с увеличением расхода щелочного компонента плотность бетона уменьшается, способствуя образованию большого количества слабых связей, которые будут создавать вокруг себя внутренние напряжения. По мере увеличения концентрации напряжения и достижения определенных критических значений, происходит трещинообразование на микроуровне, приводящее к разрушению образца в итоге.

Исследовано влияние формы и рельефа поверхности мелкого заполнителя на прочность цементного камня, установлено, что контактная прочность сцепления зерен Червленского песка с вяжущей связкой выше из-за более угловатой формы частиц, в то время как зерна барханного песка более окатанной формы; подтверждение этому прочность бетона на кварцевых 44,5 – 45,2 МПа и на барханных песках 31,5–32,1 МПа при соотношении М.З./РК = 1–1,5.

Деформативные свойства бетонных композитов на основе БВЦА исследовались по модулю упругости и развивающимся линейным деформациям с использованием рецептур бетонов на БВЦА (таблица 5).

**Таблица 5 – Рецептуры бетонов щелочного затворения**

№ состава	ЩР/РК	Расход материалов на 1 м <sup>3</sup> бетона, кг/м <sup>3</sup>						
		Щебень	Песок	РК	КП	МП	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	$\text{NaOH}$
аспирационная пыль								
1	0,71	1100	600	510	60	30	251	63
2	0,76	1100	600	510	60	30	269	67
мергель 700°С								
3	0,61	1100	600	510	60	30	207	54
4	0,67	1100	600	510	60	30	233	58

**Примечание:** ЩР/РК – отношение щелочной раствор к реакционному порошку; РК – реакционноспособный компонент (аспирационная пыль или термоактивированный мергель при 700 °С); КП – клинкерная пыль; МП – минеральный порошок 40 минут помола тонкодисперсного мергеля с удельной поверхностью 825 м<sup>2</sup>/кг

Исследования модуля упругости бетонов на основе бесклинкерных вяжущих связок «реакционный порошок (75%) – клинкер. пыль (15%) – мергель (10%) –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (80%)+  $\text{NaOH}$  (20%)» проводили с помощью ультразвукового тестера ПУЛЬСАР-1.1, функции которого позволяют определять прочность, плотность и модуль упругости композитов по заданным параметрам, в зависимости от скорости распространения ультразвуковых импульсов (таблица 6).

Бетоны на основе БВЩА отличаются достаточно высокой плотностью, невысоким водопоглощением, указывающим на минимальное количество открытой пористости, все это сказывается на физико-механических и деформационных свойствах бетона, в составах 1, 3 модуль деформаций составил  $33,6 \cdot 10^3 - 34,2 \cdot 10^3$  МПа, прочность 37,2 – 37,4 МПа.

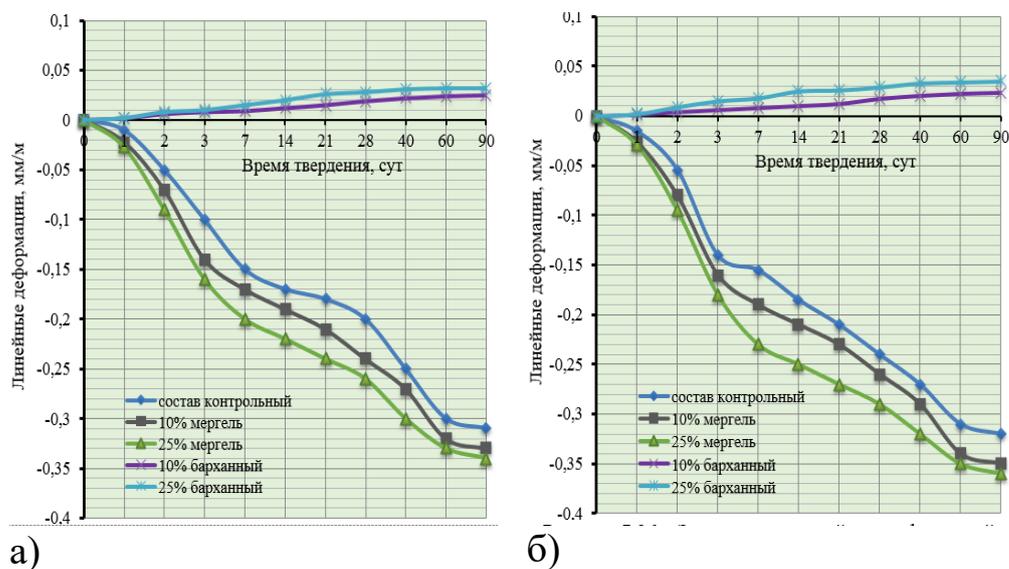
Для установления влияния условий твердения на отклонение от исходных размеров, бетонные призмы размером 100x100x400 мм исследовали в специально сконструированной установке с помощью индикаторов часового типа с ценой деления 0,001 мм на базе 400 мм; образцы в течение эксперимента находились в разных условиях: в изолированных от влагообмена с окружающей средой и неизолированных (рисунок 23).

**Таблица 6 – Физико-механические свойства бетонов на основе БВЩА**

Показатель	Рецептуры бетона в таблице 5			
	состав 1	состав 2	состав 3	состав 4
Расход щелочного раствора, л/м <sup>3</sup>	314	336	261	291
$R_{сж}$ (кубиковая), МПа	44,3	41,2	44,7	40,7
$R_{пр}$ (призменная), МПа	37,2	36,1	37,4	36,5
Модуль упругости, $10^3$ МПа	33,6	28,5	34,2	26,8
Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	2324	2310	2322	2308
Водопоглощение, %	3,5	3,9	3,4	4,0

Расход крупного и мелкого заполнителя во всех составах был постоянным 1100 и 720 кг, в вяжущих связках «реакционный компонент + клинкерная пыль 15% + минеральный порошок +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  +  $\text{NaOH}$ » варьировали долями минеральных порошков мергеля и барханных песков  $S_{уд}$  680 м<sup>2</sup>/кг и 660 м<sup>2</sup>/кг соответственно. Зависимости линейных деформаций от времени твердения показывают, что с увеличением расхода минерального порошка наблюдается рост усадочных деформаций с 0,2 мм/м до 0,26 мм/м при отсутствии влагопотерь, и с 0,24 мм/м до 0,29 мм/м в другом случае. Выявлена характерная особенность вяжущих связок на барханных песках расширяться в объеме на 0,024 мм/м на 60

сутки твердения в образцах с 10% и 0,032 мм/м с 25% барханного порошка.



**Рисунок 23** – Зависимость линейных деформаций от

продолжительности твердения: а) условия, изолированные от теплопотерь с окружающей среды; б) условия, неизолированные с окружающей средой при температуре  $20 \pm 2$  °С и  $\phi = 50$ —60%

Исследовалась возможность появления высолов в процессе эксплуатации, установлено, что на поверхности бетонов из вяжущих связок «аспирационная пыль + клинкерная пыль + барханный песок 20% +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  +  $\text{NaOH}$ » обнаружены высолы в небольшом количестве, причина появления белого налета кроется в повышенном содержании щелочных оксидов  $\text{K}_2\text{O} = 1,44\%$  и  $\text{Na}_2\text{O} = 1,35\%$  в барханных песках, они находятся не в связанном состоянии, в структурной алюмокремнекислородной цепочке катионы  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  химически не зафиксированы в структуре, из-за переизбытка, что и приводит к свободному движению щелочей  $\text{KOH}$  и  $\text{NaOH}$ .

Исследования стойкости действию агрессивных сред показали, что композиты на БВЦА можно считать достаточно кислотостойкими, на протяжении 1 года наблюдений ни визуальных изменений, ни существенных потерь в прочности не зафиксировано, коэффициент кислотостойкости составил 95,1 – 95,4 %. Получены специальные составы бетонов на основе БВЦА с вяжущей связкой «аспирационная 60% – клинкерная пыли 35% – микрокремнезем 5% –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ » с прочностью выше 60 МПа, класса В40 независимо от условий твердения, модуль упругости более  $30 \cdot 10^3$  МПа, морозостойкость F400 и водонепроницаемость W8 и связано это с аморфными субстанциями микрокремнезема (5 – 7%), повышающими концентрацию продуктов

деструктивного распада минеральных соединений реакционного порошка, увеличивающими объем низкоосновных гидросиликатов кальция и натрия, армирующими дисперсионную среду, тем самым повышая прочность, способствуя быстрому переходу гидрозолей в твердую фазу в результате кристаллизации коагуляционной структуры.

**Разработка водного раствора натриевого жидкого стекла, полученного из некондиционных местных материалов.** Разработан водный раствор натриевого жидкого стекла из некондиционных местных стекольных песков и вулканической добавки по более упрощенной технологии. Смоделированы композиции щелочного раствора следующих составов, мас. %:

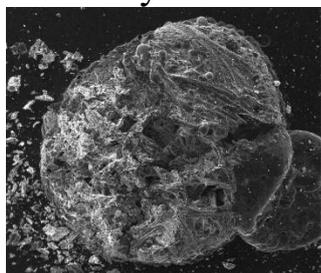
*Состав 1:*

- 40% раствор NaOH – 26,4;
- порошок из стекольных песков  $S_{уд} 1166 \text{ м}^2/\text{г} – 24,2;$
- вода – 49,4.

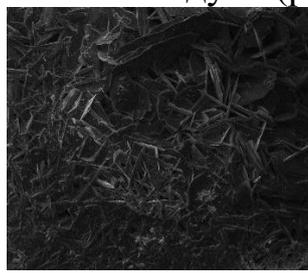
*Состав 2:*

- 40% раствор NaOH – 26,4;
- порошок вулканического туфа  $S_{уд} 1325 \text{ м}^2/\text{г} – 24,2;$
- вода – 49,4.

Исследования проб фильтрата и нерастворимой суспензии показали, что фильтрат и суспензия имеют отличный оксидный набор, фильтрат характеризуется более высокой щелочностью  $n = 0,43$ , суспензия насыщена кремнеземом  $n = 2,6$ , именно смесь этих растворов и позволит достичь нужный силикатный модуль (рисунки 24, 25).



фильтрат

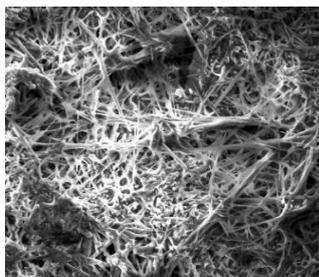


суспензия

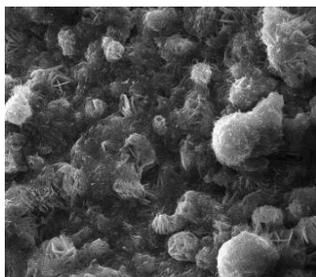
оксиды	фильтрат	суспензия
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,88	3,26
SiO <sub>2</sub>	28,95	67,25
K <sub>2</sub> O	1,76	1,22
MgO	0,44	-
Na <sub>2</sub> O	66,97	25,83
CaO	-	0,23
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	2,21

**Рисунок 24** – Микрографии жидкостекольного связующего на основе кварцевого песка: фильтрат, суспензия и химический состав

На микрофотографиях зафиксированы скопления высокодисперсных бесформенных микрочастиц, местами пластинчатых кристаллических образований и игольчатых вкраплений по результатам электронно-зондового анализа, соответствующие натриевому гидросиликату состава  $\text{Na}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Исследования химического анализа щелочного раствора на вулканическом туфе показали, что фильтрат и суспензия имеют более схожий, в сравнении с предыдущим анализом оксидный набор, фильтрат и суспензия характеризуются более равномерным кислотно-щелочным балансом, силикатный модуль фильтрата  $n = 0,763$ , суспензии  $n = 0,84$ .



фильтрат



суспензия

оксиды	фильтрат	суспензия
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,31	3,63
SiO <sub>2</sub>	39,58	42,14
K <sub>2</sub> O	4,23	2,36
CaO	-	1,99
Na <sub>2</sub> O	51,88	49,88

**Рисунок 25** – Микрографии жидкостекольного связующего на основе вулканического туфа: фильтрат, суспензия и химический состав

На микрофотографиях различного увеличения жидкостекольного связующего на основе вулканического туфа зафиксированы высокодисперсные кристаллические образования в виде скрученных волокон, переплетенных по всей структуре. Внешняя форма образований видоизменяется в зависимости от SiO<sub>2</sub>/CaO/Na<sub>2</sub>O, так иголочная структура, характерна для составов CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0,59SiO<sub>2</sub>·0,012Na<sub>2</sub>O·aq, пластинчатая структура для составов CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·1,02SiO<sub>2</sub>·0,03Na<sub>2</sub>O·aq, скручивание пластин в волокна CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·1,805SiO<sub>2</sub>·0,378Na<sub>2</sub>O·aq, CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2,02SiO<sub>2</sub>·0,45Na<sub>2</sub>O·aq, и при переходе волокон в частицы неправильной формы CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2,46SiO<sub>2</sub>·0,54Na<sub>2</sub>O·aq.

Рецептуры и свойства бесклинкерных вяжущих с применением синтезированных щелочных связующих представлены в таблице 7. Активность вяжущих связок, затворенных суспензией на мелких некондиционных стекольных песках выше на 2,4%, чем прочность на фильтрате из этого материала, и на 5% выше, чем активность на суспензии на вулканическом туфе. Активность композиций на термоактивированном мергеле выше, чем на аспирационной пыли, и для фильтрата и суспензии на 7,9 % и 10,4 % соответственно.

Следовательно, щелочной затворитель в виде суспензии сопоставимо дает лучшие показатели прочности вяжущих на изгиб и на сжатие, чем фильтрат, объяснению этому содержание в суспензии нерастворимых алюмосиликатных и кремнеземистых фракций размерностью < 1 мкм, в виде зародышей кристаллообразований, участвующих в процессах формирования структуры и фракций > 5 мкм, способствующих созданию плотной упаковки за счет заполнения пустот и капилляров цементного камня.

Получены бетонные композиты из вяжущих связок «аспирационная пыль – клинкерная пыль – вулканический туф» с добавкой микрокремнезема 5%, затворенных суспензией из нерастворимого осадка как из частиц кварцевого песка, так и вулканического туфа, установлено, что показатели кубиковой и призмной прочности образцов на суспензии выше на 7,7 – 7,9% в сопоставлении с прочностью образцов,

активированных фильтратом.

Таблица 7 – Рецептуры и свойства БВЦА

№	Состав затворителя		Состав вяжущей связки, %			НГ, %	Прочность, МПа 28 суток	
	вид продукта	исходная порода	АП	ТМ	ЩР		сжатие	изгиб
1	фильтрат	кварц. песок	72	-	28	36	32,8	3,2
2	суспензия		70	-	30	38	33,6	3,4
3	фильтрат		-	74	26	32	35,4	3,5
4	суспензия		-	72	28	34	37,1	3,7
5	фильтрат	вулкан. туф	72	-	28	36	30,2	3,0
6	суспензия		70	-	30	38	32,0	3,2
7	фильтрат		-	74	26	32	32,7	3,3
8	суспензия		-	72	28	34	34,5	3,5
9	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , n =2,8; ρ=1,42 г/см <sup>3</sup>		70		30	62	46,8	3,6
10	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , n =2,8; ρ=1,42 г/см <sup>3</sup>			70	30	46	47,5	3,7

**Примечание:** АП – аспирационная пыль + клинкерная пыль (60:40%); ТМ – термообработанный мергель + клинкерная пыль (60:40%); ЩР – щелочной раствор, в виде суспензии или фильтрата

Предел прочности на сжатие изменяется в диапазоне 29,8 – 30,2 МПа для фильтрата, 31,7 – 32,6 МПа для суспензии; марка по морозостойкости F300, водонепроницаемость W4, что достаточно для создания бетонных и железобетонных изделий промышленного и гражданского строительства.

**Опытно-промышленные испытания разработок. Технико-экономическая эффективность применения бесклинкерных вяжущих щелочной активации.** Проведены опытно-промышленные испытания экспериментальных образцов композитов (бетонов и растворов), результаты представлены в протоколе испытаний технологии получения. Для внедрения разработанных технологических принципов получения БВЦА и строительных композитов на их основе разработаны нормативные документы (технические условия, технологический регламент). Разработана технологическая линия по выпуску строительной продукции, позволяющая наладить бесперебойную работу технологического оборудования и повысить производительность бетоносмесительного цеха. Апробация предложенных научно обоснованных решений осуществлена в промышленных условиях на

предприятиях ООО «Успех», ООО «ПГС–85», ООО «Строй Групп», ООО «Рамстрой», ООО «Водстрой», ГУП ГЗЖБК. Себестоимость производства строительной продукции на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации на 34 – 44% ниже себестоимости композитов на портландцементе М500 АО «Чеченцемент».

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Итоги выполненного исследования.** На основе аналитического обзора современной научно-технической, нормативной, методической литературы и опыта применения бесклинкерных цементов и строительных композитов на их основе развиты научно-теоретические представления об искусственных многокомпонентных системах «минеральные порошки – щелочной активатор – модификатор» – как объектах возможного управления, зависящих от различных факторов: химико-минералогического состава минеральных порошков, структурных топологических моделей, степени дисперсности и концентрации активных поверхностных центров и адсорбционной способности, характеристик формы и рельефа поверхности твердой фазы, вида затворителя, совместимости компонентов.

Установлены научно-теоретические основы получения и управления свойствами и структурой вяжущих связок «минеральный порошок – щелочной затворитель» с присутствием твердых частиц в аморфном и кристаллическом состоянии и строительных композитов на их основе. Предложен научно-обоснованный механизм гидратационного твердения, процессов формирования структуры и свойств камня бесклинкерных вяжущих щелочного затворения на основе комплексных порошков из отходов промышленности и природного сырья, взаимодействий в многокомпонентной системе «реакционный порошок – минеральный порошок – щелочной активатор», повышения эффективности использования тонкодисперсных минеральных добавок в композитах.

Установлены зависимости потребности в щелочном растворе и сроков схватывания, свойств камня бесклинкерных вяжущих щелочного затворения от химико-минералогического состава, удельной поверхности минеральных порошков, активной концентрации, вида щелочного раствора, времени и условий твердения; определена ключевая роль каждого из перечисленных факторов в управлении свойствами щелочного теста и камня; определены химически активные и инертные минеральные добавки; установлено, что минеральные порошки различной природы с удельной поверхностью в пределах от 210 до 730 м<sup>2</sup>/кг позволят достичь коэффициент эффективности от их использования в пределах от 0,8 до 1,9.

Доказаны и развиты научные закономерности процесса

формирования структуры многокомпонентной системы «реакционный компонент – минеральный порошок – щелочной активатор». Электронно-зондовые исследования, рентгенофазовый качественный и дифференциально-термический анализы камня БВЩА показали, что во всех исследуемых наполненных системах присутствуют цеолитовые фазы переменного состава анальцима, филлипсита, жисмондита, гарронита, фошагита, парагонита, кальциевых силикатов; обнаружены соединения кальцита, кварца, альбита, калиевого полевого шпата, слюды, мусковита, сульфоалюминатов кальция, гидроалюминатов кальция, кальциевых силикатов, ларнита и др.

Установлено, с помощью лазерного анализатора распределение фракций и их количественное содержание в вяжущих связках «аспирационная пыль – клинкерная пыль – минеральный порошок» и «термоактивированный мергель – клинкерная пыль – минеральный порошок», зерна клинкерной пыли имеют в преобладании фракции 10 – 50 мкм (64,7%) и 50 – 25 мкм (22,6%); аспирационной пыли 5 – 10 мкм (13,8%), 10 – 50 мкм (52,3%) и 50 – 250 мкм (22,9%); частицы термоактивированного мергеля 1 – 5 мкм (19,6%), 5 – 10 мкм (26,2%) и 10 – 50 мкм (47,4%); частицы минерального наполнителя имеют средний размер частиц с преобладанием фракции 5 – 13 мкм, сочетание порошков в заданном соотношении 85 : 5 : 10 % соответственно позволяет получать более плотную упаковку межпорового пространства камня на бескликерных вяжущих щелочной активации.

Установлены эффективные составы бескликерных вяжущих щелочной активации, варьированием концентрации реакционной составляющей, введением микронаполнителя (вулканический туф, барханный песок, окремненный мергель) в количестве 10 – 40 % можно управлять свойствами системы; установлены прирост прочности до 5 % в воздушно-сухих условиях и до 10% после тепловлажностной обработки, снижение потребности в щелочном растворе на 10 – 14% и замедление сроков схватывания в связках «реакционный порошок + клинкер. пыль + мин. порошок 10% +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ».

Разработаны составы строительных растворов на БВЩА с использованием кварцевых и барханных песков в качестве заполнителя, свойства определялись видами заполнителя и реакционного порошка; выявлены оптимальные растворные смеси состава 1:2 с использованием барханных песков и вяжущей связки «реакционный порошок + клинкер. пыль 15% + мин. порошок 10% +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  +  $\text{NaOH}$ » подвижность 5 – 8 см; сохраняемость до 64 минут, водопоглощение 2,7 – 3%, адгезионная прочность изменялась в пределах 0,60 – 0,72 МПа.

Установлено влияние компонентов бетонной смеси и технологических факторов на прочностные показатели бетона, установлен числовой показатель прочности 40,3 МПа образцов с оптимальным отношением МЗ/ПК = 1,5 на связке из аспирационной пыли и 41,6 МПа с термообработанным мергелем; при отношении ЩР/ПК = 0,65 – 0,7 кубиковая прочность изменялась в пределах 41,5 – 43,4 МПа, призмная 36,5 – 38,1 МПа в бетонах на связке «аспираторная пыль – клинкерная пыль – мергель –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ », при ЩР/ПК = 0,60 – 0,65 кубиковая прочность изменялась в пределах 42,5 – 43,6 МПа призмная 37,6 – 38,2 МПа в бетонах на связке «термоактивированный мергель – клинкерная пыль – мергель –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ ».

Установлена зависимость относительных линейных деформаций от рецептурно-технологических факторов, рост деформаций постепенно увеличивается в течение 28 суток в изолированных от влагопотерь и неизолированных условиях выдерживания соответственно; с увеличением расхода минерального порошка мергеля в количестве 10 и 25% наблюдается развитие усадочных деформаций с 0,2 мм/м до 0,26 мм/м при отсутствии влагопотерь, и с 0,24 мм/м до 0,29 мм/м в другом случае; установлен расширяющийся эффект бетона на вяжущих связках в объеме на 0,024 мм/м с 10% и 0,032 мм/м с 25% барханного порошка.

Установлены кислотостойкие вяжущие щелочной активации состава «аспираторная пыль (35,6%) – клинкерная пыль (25,6%) – минеральный порошок (21,4%) –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (11%) –  $\text{NaOH}$  (0,6%) –  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (5%) – ГКЖ-11 (0,8%)» с коэффициентом кислотостойкости 90,2 – 95,4 %, исследованы случаи появления высолообразования, 20% введение барханного песка удельной поверхности  $S_{уд}$  670 м<sup>2</sup>/кг способствовало свободному движению и возникновению щелочей КОН и NaOH.

Разработаны специальные составы бетонов на основе вяжущей связки «аспираторная (60%) – клинкерная пыль (40%) – МК –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ », затворенной щелочным раствором жидкого натриевого стекла и введением пластифицирующей активной добавки микрокремнезема в дозировке 5 – 7 %, что привело к образованию труднорастворимых соединений типа низкоосновных силикатов кальция; тепловлажностная обработка способствовала достижению кубиковой прочности в диапазоне 64,8 – 67,5 МПа; модуль упругости более  $30 \cdot 10^3$  МПа, марка по морозостойкости F400 и водонепроницаемость W8.

Доказаны возможности использования в качестве щелочного активатора наполненной вяжущей системы, менее энергозатратного водного раствора натриевого жидкого стекла, полученного из некондиционных местных стекольных песков и вулканической добавки по более упрощенной технологии. Электронно-зондовые исследования процессов

структурообразования камня на синтезированном жидкостекольном связующем подтвердили присутствие гидроалюмосиликатов, гидросиликатов кальция, сульфоалюминатов кальция, гидроалюминатов кальция.

Проведена опытно-промышленная апробация строительных композитов на бесклинкерных вяжущих щелочной активации на предприятиях ООО «Успех», ООО «ПГС-85», ООО «Строй Групп», ООО «Рамстрой», ООО «Водстрой», ГУП ГЗЖБК. Технико-экономическая эффективность предлагаемой технологии составила 34-44% в сравнении с композитами на ПЦ М500. Апробация и внедрение полученных результатов в промышленных условиях подтвердила актуальность и эффективность разработанной технологии, а технологические нормативные документы позволяют рекомендовать строительные композиты на бесклинкерных вяжущих щелочной активации для дальнейшего внедрения на предприятиях стройиндустрии.

**Рекомендации.** Полученные в диссертационном исследовании результаты могут быть применены при производстве ремонтно-восстановительных работ конструктивных элементов зданий и сооружений, а также при проведении работ по восстановлению памятников истории, культуры и архитектуры.

**Перспективы дальнейшей разработки темы.** Дальнейшее развитие темы диссертационного исследования может быть связано с исследованиями по разработке новых конструктивных технологических решений ремонта и восстановления конструкций зданий и сооружений, позволяющих снизить себестоимость ремонтных работ бетонных и железобетонных элементов и расширением, и усовершенствованием рецептур и технологии получения бесклинкерных вяжущих на некондиционном и техногенном сырье.

## **ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

*В журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК*

1. **Саламанова, М.Ш.** Формирование структуры и свойств бетонов на заполнителе из бетонного лома / М.Ш. Саламанова, С-А.Ю. Муртазаев, М.И. Гишлакаева // Бетон и железобетон. – 2008. – №5. – С. 25–28. (0,375 п.л. (авт – 0,125 п.л.))
2. **Саламанова, М.Ш.** Особенности структурообразования и формирования прочности прессованного мелкозернистого бетона / М.Ш. Саламанова, С-А.Ю. Муртазаев, А.Х. Аласханов // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. – 2011. – №22. – С.120–126. (0,75 п.л. (авт – 0,25 п.л.))

3. **Саламанова, М.Ш.** Высокопрочные бетоны с использованием фракционированных заполнителей из отходов переработки горных пород / М.Ш. Саламанова, С-А.Ю. Муртазаев // Устойчивое развитие горных территорий. – 2015. – №1(23). – С.23–28. (0,75 п.л. (авт – 0,38 п.л.))

4. **Саламанова, М.Ш.** Горные породы вулканического происхождения как заполнители для получения легких бетонов / М.Ш. Саламанова, С-А.Ю. Муртазаев, С.А. Алиев, Р.Г. Бисултанов // Научное обозрение. – 2015. – №17. – С.105–112. (0,75 п.л. (авт – 0,19 п.л.))

5. **Саламанова, М.Ш.** Высококачественные модифицированные бетоны на основе минеральных добавок и суперпластификаторов различной природы / М.Ш. Саламанова., М. С. Сайдумов, Т.С-А. Муртазаева, М. С-М. Хубаев // Инновации и инвестиции. – 2015. – №8. – С.159-163. (0,50 п.л. (авт – 0,13 п.л.))

6. **Саламанова, М.Ш.** Цементы низкой водопотребности на основе активной минеральной добавки различного происхождения / М.Ш. Саламанова, Р.Г. Бисултанов, С-А.Ю. Муртазаев // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. – 2016. – №1(40). – С.98–107. (1,13 п.л. (авт – 0,37 п.л.))

7. **Саламанова, М.Ш.** Современные подходы к использованию природного сырья горных территорий для получения эффективных строительных композитов / М.Ш. Саламанова, С-А.Ю. Муртазаев, Р.Г. Бисултанов, Т.С-А. Муртазаева // Устойчивое развитие горных территорий. – 2016. – №3 (Т.8). – С.238–247. (1,13 п.л. (авт – 0,28 п.л.))

8. **Саламанова, М.Ш.** Разработка составов долговечных бетонов с использованием композиционного вяжущего / М.Ш. Саламанова, Р.Г. Бисултанов, Т.С-А. Муртазаева, М.С-М. Хубаев // Научное обозрение. – 2016. – №10. – С. 56–65. (1,13 п.л. (авт – 0,28 п.л.))

9. **Саламанова, М.Ш.** Высококачественные модифицированные бетоны с использованием вяжущего на основе реакционно-активного минерального компонента / М.Ш. Саламанова, С-А.Ю. Муртазаев, Р.Г. Бисултанов, Т.С-А. Муртазаева // Строительные материалы. – 2016. – № 8. – С.74-80. (0,75 п.л. (авт – 0,19 п.л.))

10. **Саламанова, М.Ш.** Рецептура самоуплотняющихся бетонов с использованием сырьевых компонентов Северного Кавказа / М.Ш. Саламанова, С-А.Ю. Муртазаев, М.С-М. Хубаев // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. – 2016. – №3(42). – С.193–202. (1,13 п.л. (авт – 0,38 п.л.))

11. **Саламанова, М.Ш.** Самоуплотняющиеся бетоны для устройства монолитных сейсмостойких конструкций высотных зданий и сооружений / М.Ш. Саламанова, С.А. Алиев, Т.С-А. Муртазаев, М.С. Сайдумов // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. – 2016. – №4 (43). – С.133–144. (1,13 п.л. (авт – 0,28 п.л.))

12. **Саламанова, М.Ш.** Использование отходов разработки вулканического туфа для получения современных бетонных композитов / М.Ш. Саламанова, С-

А.Ю. Муртазаев, С.А. Алиев, М.С. Сайдумов // Экология и промышленность России. – 2017. – Т.21. – № 4. – С.32–35. (0,37 п.л. (авт – 0,09 п.л.))

13. **Саламанова, М.Ш.** Модификация бетонов с использованием химически активированных вяжущих / М.Ш. Саламанова, С-А.Ю. Муртазаев, С.А. Алиев, М.С. Сайдумов // Успехи современной науки и образования. – 2017. – Т.4. – №3. – С.135 – 141. (0,75 п.л. (авт – 0,19 п.л.))

14. **Саламанова, М.Ш.** Влияние активных центров поверхности на реакционную способность минеральных добавок / М.Ш. Саламанова, С-А.Ю. Муртазаев, М.С. Сайдумов, З.Х. Исмаилова // Современная наука и инновации. – 2017. – №2 (18). – С.168–175. (0,87 п.л. (авт – 0,22 п.л.))

15. **Саламанова, М.Ш.** Перспективы использования термоактивированного сырья алюмосиликатной природы / М.Ш. Саламанова, С-А.Ю. Муртазаев // Приволжский научный журнал. – 2018. – №2 (Т.46). – С. 65–70. (0,63 п.л. (авт – 0,31 п.л.))

16. **Саламанова, М.Ш.** Высокопрочные бетоны на основе многокомпонентных вяжущих и фракционированных заполнителей из отходов переработки горных пород / М.Ш. Саламанова, С-А.Ю. Муртазаев, М.С. Сайдумов, А.Х. Аласханов // Экология и промышленность России. – 2018. – Т.22. – № 6. – С.49–53. (0,50 п.л. (авт – 0,13 п.л.))

17. **Саламанова, М.Ш.** Использование вторичных сырьевых ресурсов в производстве высокопрочных бетонов / М.Ш. Саламанова, С-А.Ю. Муртазаев, А.О. Омаров // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. – 2018. – № 1 (Т.45). – С.204–213. (1,13 п.л. (авт – 0,38 п.л.))

18. **Саламанова, М.Ш.** Формирование структуры и свойств мелкозернистых бетонов с использованием бесклинкерных вяжущих / М.Ш. Саламанова, С-А.Ю. Муртазаев, М.Р. Нахаев // Экономика строительства и природопользования. – 2018. – №2(67). – С.129–136. (0,87 п.л. (авт – 0,29 п.л.))

19. **Саламанова, М.Ш.** Разработка составов водонепроницаемых бетонов с использованием комплексной полифункциональной добавки / М.Ш. Саламанова, С-А.Ю. Муртазаев, М.С. Сайдумов // Системные технологии. – № 1(26). – 2018. – С.93–98. (0,63 п.л. (авт – 0,21 п.л.))

20. **Саламанова, М.Ш.** Высококачественные бетоны для монолитного строительства / М.Ш. Саламанова, С-А.Ю. Муртазаев // Экономика строительства и природопользования. – 2018. – №4(69). – С.137–142. (0,63 п.л. (авт – 0,31 п.л.))

21. **Саламанова, М.Ш.** Влияние гранулометрии барханных песков на свойства ремонтных модифицированных составов / М.Ш. Саламанова, А.А. Узаева, М.Р. Нахаев // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. – 2018. – № 3 (Т.45). – С.212–220. (1,00 п.л. (авт – 0,33 п.л.))

22. **Саламанова, М.Ш.** Цементы щелочной активации: возможность снижения энергоемкости получения строительных композитов / М.Ш.

Саламанова, С-А.Ю. Муртазаев // Строительные материалы. – 2019. – № 7. – С.32–41. (1,13 п.л. (авт – 0,56 п.л.))

23. **Саламанова, М.Ш.** Получение бесклинкерных вяжущих синтезом щелочных растворов силиката натрия из кремнеземсодержащих горных пород / М.Ш. Саламанова, С-А.Ю. Муртазаев, З.Х. Исмаилова, Р.Г. Бисултанов // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. – 2019. – № 3 (Т.46). – С.149–159. (1,25 п.л. (авт – 0,31 п.л.))

24. **Саламанова, М.Ш.** Структура и свойства вяжущих щелочной активации с использованием цементной пыли / М.Ш. Саламанова, С.А. Алиев, Р.С-А. Муртазаева // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. – 2019. – № 2 (Т.46). – С.148–158. (1,25 п.л. (авт – 0,31 п.л.))

25. **Саламанова, М.Ш.** Возможные пути альтернативного решения проблем в цементной индустрии / М.Ш. Саламанова, С-А.Ю. Муртазаев, М.Р. Нахаев // Строительные материалы. – 2020. – № 1–2. – С.73–77. (0,63 п.л. (авт – 0,21 п.л.))

26. **Саламанова, М.Ш.** Теоретические основы совместимости многокомпонентных наполненных вяжущих систем / М.Ш. Саламанова, С-А.Ю. Муртазаев, Д.К-С. Батаев, А.Х. Аласханов // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. – 2020. – № 1(Т.47). – С.165–174. (1,13 п.л. (авт – 0,28 п.л.))

27. **Саламанова, М.Ш.** Закономерности протекания процессов формирования структуры и прочности бесклинкерного вяжущего щелочной активации / М.Ш. Саламанова, М.Р. Нахаев, З.Х. Исмаилова // Строительные материалы и изделия. – 2020. – Т.3. – №1. – С. 21–29. (1,00 п.л. (авт – 0,33 п.л.))

28. **Саламанова, М.Ш.** Разработка специальных рецептур вяжущих композиций с улучшенными свойствами / М.Ш. Саламанова, М.Р. Нахаев, Б.К. Сарсенбаев // Строительные материалы и изделия. – 2020. – Т.3. – №4. – С. 5–12. (0,87 п.л. (авт – 0,29 п.л.))

29. **Саламанова, М.Ш.** Исследование свойств многокомпонентных наполненных вяжущих систем щелочной активации / М.Ш. Саламанова, С-А.Ю. Муртазаев // Строительство и реконструкция. – 2021. – №1(93). – С. 114–125. (1,13 п.л. (авт – 0,56 п.л.))

30. **Саламанова, М.Ш.** Перспективы использования отходов цементной промышленности для получения современных бетонных композитов / М.Ш. Саламанова, С-А.Ю. Муртазаев, А.Х. Аласханов, Т. С-А. Муртазаева // Строительные материалы. – 2021. – № 5. – С.54–63. (1,13 п.л. (авт – 0,28 п.л.))

31. **Саламанова, М.Ш.** Современные подходы получения бесклинкерных вяжущих щелочной активации / М.Ш. Саламанова // Строительные материалы. – 2021. – № 9. – С.48–53. (0,63 п.л. (авт – 0,63 п.л.))

32. **Саламанова М.Ш.** Промышленный опыт внедрения бесклинкерных вяжущих щелочной активации / М.Ш. Саламанова, З.Х. Исмаилова // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. – 2021. – № 3(Т.48). – С. 106-116. (1,25 п.л. (авт – 0,62 п.л.))

33. **Саламанова, М.Ш.** Строительные растворы на вяжущих щелочной активации / М.Ш. Саламанова // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. – 2021. – № 4(Т.48). – С. 178–187. (1,13 п.л. (авт – 1,13 п.л.))

34. **Саламанова, М.Ш.** Исследование влияния добавки активного микрокремнезема на свойства вяжущих щелочной активации / М.Ш. Саламанова // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2022. – № 1 (Т.7). – С. 23–30. (0,87 п.л. (авт – 0,87 п.л.))

35. **Саламанова, М.Ш.** Определение удельной свободной поверхностной энергии бесклинкерных композитов на вяжущем щелочной активации / М.Ш. Саламанова, М.Р. Нахаев // Строительные материалы. – 2022. – № 1–2. – С.30–39. (1,13 п.л. (авт – 0,56 п.л.))

36. **Саламанова, М.Ш.** Получение щелочного связующего из кремнезёмистых добавок по упрощенной технологии / М.Ш. Саламанова // Вестник МГСУ. – 2022. – Вып. 3. – С.341–352. (1,38 п.л. (авт – 1,38 п.л.))

***В изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus***

37. **Salamanova, M.Sh.** The Impact of Finely Dispersed Micro Filling Materials of Volcanic Ash on the Concrete Properties / M.Sh. Salamanova, S-A.Yu. Murtazayev, Sh.Sh. Zaurbekov, V.Kh.. Khadisov // International journal of environmental & Science education. – 2016. – vol. 11, No.18. – P. 12681-12686. DOI: <http://www.ijese.net/makale/1738> (0,75 п.л. (авт–0,17 п.л.))

38. **Salamanova, M.Sh.** Composite binders with the use of fine raw materials of volcanic origin / M.Sh. Salamanova, S-A.Yu. Murtazayev, Sh.Sh. Zaurbekov, R.G. Bisultanov, M.R. Nakhaev // International journal of environmental & Science education. – 2016. – vol. 11. – No.18. – P.12711-12716. DOI: <http://www.ijese.net/makale/1741> (0,75 п.л. (авт – 0,15 п.л.))

39. **Salamanova, M.Sh.** Self-consolidating concretes with materials of the Chechen republic and neighboring regions / M.Sh. Salamanova, M.S-M. Khubaev, M.S. Saidumov // International journal of environmental & Science education. – 2016. – vol. 11. – No.18. – P. 12719-12724. DOI: <http://www.ijese.net/makale/1743> (0,75 п.л. (авт – 0,17 п.л.))

40. **Bazhenov, Yu.M.** High-performance SCC-concrete at earthquake resistant construction (Высококачественные СУБ-бетоны для сейсмостойкого строительства) / Yu.M. Bazhenov, **M.Sh. Salamanova**, S-A.Yu. Murtazaev, M.S. Saidumov // International journal of environmental & Science education. – 2016. – vol. 11. – No.18. – P. 12779–12786. DOI: <http://www.ijese.net/makale/1750> (1,00 п.л. (авт – 0,25 п.л.))

41. **Salamanova, M.Sh.** Cement concrete composites on the basis of by-passed stone and stone milling wastes / M.Sh. Salamanova, S-A.Yu. Murtazaev, D.K.-S. Bataev, M.S. Saidumov // Acta Technica CSAV (Ceskoslovensk Akademie Ved). – 2016. – vol.61. – No.4B/2016, P. 327–336. DOI: [http://journal.it.cas.cz/61\(2016\)-4B.inc](http://journal.it.cas.cz/61(2016)-4B.inc) (1,13 п.л. (авт – 0,28 п.л.))

42. **Salamanova, M.Sh.** Fine-grained concretes on non-clinker binders with highly disperse mineral components / M.Sh. Salamanova, S-A.Yu. Murtazaev, D.K.-

S. Bataev // Materials Science Forum. – 2018. – vol. 931. – pp. 552-557. DOI: <https://www.scientific.net/MSF.931.552> (0,63 п.л. (абт – 0,21 п.л.))

43. **Salamanova, M.Sh.** The Use of Highly Active Additives for the Production of Clinkerless Binders / M.Sh. Salamanova, S-A. Yu. Murtazaev, V. Kh. Khadisov, Z. Kh. Ismailova, Z.A. Tulaev // Applied and Fundamental Research.” – 2018. – vol. 177. – pp. 355–358. DOI: <https://www.atlantispress.com/proceedings/isees-18/articles> (0,50 п.л. (абт – 0,10 п.л.))

44. **Salamanova, M.Sh.** Multicomponent Binders with Organic Mineral Additive Based on Volcanic Ash / M.Sh. Salamanova, S-A.Yu. Murtazaev, R.G. Bisultanov, A. Kh. Alashkanov // Applied and Fundamental Research.” – 2018. – vol.177. – pp. 359–362. DOI: <https://www.atlantispress.com/proceedings/isees-18/articles> (0,38 п.л. (абт – 0,07 п.л.))

45. **Salamanova, M.Sh.** Ecological Aspect of the Usage of Ahy and Slag Waste in the Chechen Republic / M.Sh. Salamanova, M. Sh. MintsaeV, S-A. Yu. Murtazaev, M.S. Saidumov. S.A. Aliev // Applied and Fundamental Research. – 2018. – vol.177. – pp. 38-41. DOI: <https://www.atlantispress.com/proceedings/isees-18/articles> (0,38 п.л. (абт – 0,07 п.л.))

46. **Salamanova, M.Sh.** Utilization of Cement Kiln Dust in Production of Alkali-Activated Clinker-Free Binders / M.Sh. Salamanova, S-A.Yu. Murtazaev, D.K-S. Bataev, S.S. Viskhanov // Atlantis Highlights in Material Sciences and Technology (AHMST). – 2019. – Vol. 1. – pp. 457-460. DOI: <https://www.atlantispress.com/proceedings/isees-19/125914222> (0,38 п.л. (абт – 0,09 п.л.))

47. **Salamanova, M.Sh.** Development of Multicomponent Binders Using Fine Powders / M.Sh. Salamanova, S-A.Yu. Murtazaev, A.Kh. Alaskhanov, Z.Kh. Ismailova // Atlantis Highlights in Material Sciences and Technology. – 2019. – Vol.1. – pp. 300-304. DOI: <https://www.atlantispress.com/proceedings/isees-19/125914191> (0,38 п.л. (абт – 0,13 п.л.))

48. **Salamanova, M.Sh.** Fine-Grained Concretes with Clinker-Free Binders on an Alkali Gauging / M.Sh. Salamanova, M.Sh. MintsaeV, S-A.Yu. Murtazaev, R.G. Bisultanov // Atlantis Highlights in Material Sciences and Technology (AHMST). – 2019. – Vol.1. – pp.500-503. DOI: <https://www.atlantispress.com/proceedings/isees-19/125914231> (0,38 п.л. (абт – 0,09 п.л.))

49. **Salamanova, M.Sh.** Features of Production of Fine Concretes Based on Clinkerless Binders of Alkaline Mixing / M.Sh. Salamanova, S-A.Yu. Murtazaev, A.Kh. Alaskhanov, Z.Kh. Ismailova // 14th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM 2019) Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov, 23–27 September 2019, Belgorod. – 2019. – pp.385-388. DOI: [https://doi.org/10.1007/978-3-030-22974-0\\_93](https://doi.org/10.1007/978-3-030-22974-0_93) (0,38 п.л. (абт – 0,09 п.л.))

50. **Salamanova, M.Sh.** Multicomponent Binders with Off-Grade Fillers / M.Sh. Salamanova, S-A. Yu. Murtazaev, M.S. Saydumov, A.Kh. Alaskhanov, M.M-S. Khubaev // 14th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM 2019) Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov, 23–27 September 2019, Belgorod. – 2019. – pp.360-364. DOI: [https://doi.org/10.1007/978-3-030-22974-0\\_87](https://doi.org/10.1007/978-3-030-22974-0_87) (0,50 п.л. (абт – 0,02 п.л.))

51. **Salamanova, M. Sh.** Application of man-induced raw material resources as a way to solve ecological problems / M.Sh. Salamanova, D.K.-S. Bataev, V.Kh. Khadisov, A.Z. Abukhanov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – V.663. – No.1. – P.1–8. DOI: 10.1088/1757-899X/663/1/012047 (0,87 п.л. (абт – 0,22 п.л.))

52. **Salamanova, M. Sh.** Wastes recycling in the construction / M.Sh. Salamanova, S-A. Yu. Murtazaev, Z.Kh. Ismailova, S.Kh. Ibragimov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – V.663. – No.1. – P.1–7. DOI: 10.1088/1757-899X/663/1/012048 (0,75 п.л. (абт – 0,19 п.л.))

53. **Salamanova, M. Sh.** Obtaining sodium silicate solutions for the activation of mineral powders / M.Sh. Salamanova, Z.Kh. Ismailova, R.G. Bisultanov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 3rd International Symposium on Engineering and Earth Sciences. – 2020. – P. 012057. DOI: 10.1088 / 1757-899X / 905/1/012057 (0,75 п.л. (абт – 0,18 п.л.))

54. **Salamanova, M.Sh.** Structural Formation of a Clinkless Cement Binding Alkali Battery with Thermoactivated Margel / M.Sh. Salamanova, S-A.Yu. Murtazaev, A.Kh. Alaskhanov // Materials Science Forum 2020. – Vol.1011. – P. 8–13. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1011.8> (0,75 п.л. (абт – 0,25 п.л.))

55. **Salamanova, M.Sh.** Recipes of Knitting Systems Alkaline Activation Using Natural Raw Materials of the Chechen Republic / M.Sh. Salamanova, D.K.-S. Batayev, A.A. Uzaeva // Materials Science Forum. – 2020. – Vol.1011. – P. 1–7. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1011.1> (1,13 п.л. (абт – 0,23 п.л.))

56. **Salamanova, M.Sh.** Mineral powders dispersion degree effect on the properties of the cementing alkaline system / M.Sh. Salamanova, S-A.Yu. Murtazaev, M.Sh. Mintsaeв, Zh.T. Aymenov. A.Kh. Alaskhanov // Materials Science Forum. – 2021. – vol. 1017. – pp. 31–40. doi:10.4028/www.scientific.net/msf.1017.31 (1,13 п.л. (абт – 0,23 п.л.))

57. **Salamanova, M.Sh.** Receptures and properties of multipoint systems "Aspiracial dust – Mineral powder –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ " / M.Sh. Salamanova, S-A.Yu. Murtazaev, D.K.-S. Bataev, B.K. Sarsenbayev // Materials Science Forum. – 2021. – vol. 1017. – pp. 143–152. doi:10.4028/www.scientific.net/msf.1017.143 (1,13 п.л. (абт – 0,28 п.л.))

57. **Bazhenov, Yu.M.** Structural Composite Materials Based on Anthropogenic Raw Stuff and Clinkerless Binders of Alkaline Tempering / Yu.M. Bazhenov, **M.Sh. Salamanova**, S-A. Yu. Murtazaev, M.Sh. Mintsaeв // RJC-RJ - Rasayan Journal of Chemistry. – 2021. – Vol. 14. –| No.1. – P.409-423. [http:// p://dx.doi.org/10.31788/RJC.2021.1415850](http://p://dx.doi.org/10.31788/RJC.2021.1415850) (0,88 п.л. (абт – 0,22 п.л.))

59. **Salamanova, M.Sh.** Research of the features of the formation of the structure and properties of building composites based on clinker-free binders of alkaline activation with the use of unconditional natural and secondary raw materials / M.Sh. Salamanova, S-A.Yu. Murtazaev, M.S-M. Khubaev, Z.Sh. Gatsaev // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 2021. P. 012029 doi:10.1088/1755-1315/678/1/012029 (0,87 п.л. (абт – 0,22 п.л.))

### ***Объекты интеллектуальной собственности***

60. Патент РФ № 2494061, МПК С04В28/02, С04В24/24, С04В111/20. Мелкозернистая бетонная смесь и способ ее приготовления / **М.Ш. Саламанова**, С-А.Ю. Муртазаев, Д. К-С. Батаев и др. заявитель и патентообладатель ГГНТУ им. акад. М.Д. Миллионщикова – № 2012109501/03 от 13.03.2012 г., опубл. 27.09.2013 г. – Бюл. № 27. – 5с.

61. Патент РФ № 2603989, МПК E02D3/12, С04В28/04, С04В18/08, С04В111/20. Композиция для инъекционного раствора / **М.Ш. Саламанова**, С-А.Ю. Муртазаев, М.Р. Нахаев и др. заявитель и патентообладатель ГГНТУ им. акад. М.Д. Миллионщикова – № 2015148295/03 от 10.11.2015 г., опубл. 10.12.2016 г. – Бюл. № 34. – 6 с.

62. Патент РФ № 2664083 С1, МПК С04В 7/13 (2006.01), С04В 14/14 (2006.01), С04В 12/04 (2006.01), С04В 22/08 (2006.01), С04В 111/23 (2006.01). Способ получения кислотоупорного вяжущего / **М.Ш. Саламанова**, С-А.Ю. Муртазаев, Д.К-С. Батаев и др. заявитель и патентообладатель ГГНТУ им. акад. М.Д. Миллионщикова – № 2017129201 от 15.08.2017, опубл.: 15.08.2018, – Бюл. № 23. – 7 с.

63. Патент РФ № 2671018 С1, МПК С04В 7/13 (2006.01), С04В 14/14 (2006.01), С04В 12/04 (2006.01), С04В 22/08 (2006.01), С04В 111/23 (2006.01). Вяжущее вещество / **М.Ш. Саламанова**, С-А.Ю. Муртазаев, М.Р. Нахаев и др. заявитель и патентообладатель ГГНТУ им. акад. М.Д. Миллионщикова – № 2017128995 от 14.08.2017, опубл. 29.10.2018, – Бюл. № 31. – 5 с.

64. Патент РФ №2732904 Рос. Федерация: МПК С04В7/13 (2006.01), СПК С04В7/13 (2020.05). Способ получения бесклинкерного вяжущего щелочной активации / **М.Ш. Саламанова**, С-А.Ю. Муртазаев, М.Р. Нахаев и др. заявитель и патентообладатель КНИИ РАН им. Х.И. Ибрагимова – № 2020109809 от 05.03.2020, опубл. 24.09.2020, – Бюл. № 27. – 7с.

65. Патент РФ №2733833 Рос. Федерация: МПК С04В7/13 (2006.01), СПК С04В7/13 (2020.05). Бесклинкерное вяжущее щелочной активации / **М.Ш. Саламанова**, С-А.Ю. Муртазаев, М.Р. Нахаев и др. заявитель и патентообладатель КНИИ РАН им. Х.И. Ибрагимова – № 2020109811 от 05.03.2020, опубл. 07.10.2020, – Бюл. № 28. – 4 с.

66. Патент РФ №2749005 Рос. Федерация: МПК С04В 7/13 (2006.01) (52) СПК С04В 7/13 (2021.02). Способ получения минерально - щелочного вяжущего на основе техногенного сырья / **М.Ш. Саламанова**, С-А.Ю. Муртазаев, М.Р. Нахаев и др. заявитель и патентообладатель ГГНТУ им. акад. М.Д. Миллионщикова – № 2020120140 от 11.06.2020, опубл. 02.06.2021, – Бюл. № 16. – 6 с.

### ***Монографии***

67. **Саламанова, М.Ш.** Строительные композиты на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации /М.Ш. Саламанова // Грозный: Изд-во, 2021. – 198 с. (ISBN 978-5-6047711-3-6). (12,4 п.л. (авт-12,4 п.л.))

САЛАМАНОВА МАДИНА ШАХИДОВНА

СТРОИТЕЛЬНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА БЕСКЛИНКЕРНЫХ  
ВЯЖУЩИХ ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИИ

Специальность 2.1.5. Строительные материалы и изделия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Подписано в печать 22.06.2022