


**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«Грозненский государственный нефтяной технический университет  
имени академика М.Д. Миллионщикова»**

*На правах рукописи*



**Саламанова Мадина Шахидовна**

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

**Специальность 2.1.5. Строительные материалы и изделия**

**Диссертация на соискание ученой степени  
доктора технических наук**

**Научный консультант:**  
доктор технических наук  
профессор С–А.Ю. Муртазаев



**Махачкала–2022**

## СОДЕРЖАНИЕ

Определения, обозначения и сокращения.....	8
<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>9</b>
<b>ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР СОВРЕМЕННОЙ НАУЧНО–ТЕХНИЧЕСКОЙ, НОРМАТИВНОЙ, МЕТОДИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>19</b>
1.1 Теоретические основы получения бесклинкерных щелочных цементов.....	19
1.2 Бесклинкерные шлакощелочные вяжущие и бетоны.....	23
1.3 Высокодисперсные минеральные добавки – компонент вяжущих.....	29
1.4 Влияние активных центров поверхности минеральных добавок на их химическую активность.....	49
1.5 Роль щелочного активатора в формировании структуры и свойств бесклинкерных вяжущих.....	56
Выводы по 1 главе.....	64
<b>ГЛАВА 2. ОБОСНОВАНИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О СТРОИТЕЛЬНЫХ ИСКУССТВЕННЫХ КОМПОЗИТАХ КАК ОБЪЕКТАХ УПРАВЛЕНИЯ.....</b>	<b>65</b>
2.1 Изучение научно–технической базы применения бесклинкерных цементов и композитов на их основе.....	65
2.2 Опыт производства и применения бесклинкерных цементов и композитов на их основе.....	69
2.3 Системный анализ и научно–теоретическое обоснование представлений о строительных искусственных композитах как объектах управления.....	73
2.3.1 Классификация минеральных высокодисперсных порошков по происхождению.....	79
2.3.2 Классификация минеральных добавок по концентрации активных поверхностных центров и адсорбционной способности.....	83
2.3.3 Классификация минеральных порошков строительных композитов по степени дисперсности.....	85
2.3.4 Изучение характеристик формы и рельефа поверхности минеральных порошков.....	89
2.3.5 Топологические модели многокомпонентных структур на основе минеральных порошков.....	91



2.3.6	Модели структуры диффузионного слоя вяжущих с минеральными порошками.....	95
2.3.7	Модели структуры диффузионного слоя вяжущих с активными минеральными порошками.....	97
	Выводы по 2 главе.....	103
<b>ГЛАВА 3. УСТАНОВЛЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СОВМЕСТИМОСТИ СОСТАВЛЯЮЩИХ ЦЕМЕНТНОЙ СИСТЕМЫ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ И ЩЕЛОЧНОГО ЗАТВОРИТЕЛЯ.....</b>		<b>104</b>
3.1	Теоретические основы совместимости многокомпонентных наполненных вяжущих систем.....	104
3.2	Возможные способы оценки эффективности минеральных порошков в получении многокомпонентных систем.....	107
3.3	Выявление сырьевого потенциала для получения бесклинкерных цементных систем щелочного затворения.....	112
3.3.1	Минеральные добавки кремнеземистого происхождения.....	115
3.3.2	Минеральные добавки кварцево–полевошпатного происхождения.....	119
3.3.3	Минеральная добавка карбонатного происхождения.....	121
3.3.4	Добавки синтезированные из карбонатных пород.....	123
3.3.5	Минеральные добавки вулканического происхождения.....	126
3.3.6	Минеральная добавка из некондиционных барханных песков....	128
3.3.7	Техногенные добавки цементных технологий.....	129
3.4	Активные центры кристаллизации на поверхности минеральных порошков.....	134
	Выводы по 3 главе.....	141
<b>ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ И ОБОСНОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И НАБОРА СВОЙСТВ БЕСКЛИНКЕРНОГО ЩЕЛОЧНОГО ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ</b>		<b>142</b>
4.1	Условия гидратационной способности многокомпонентной вяжущей щелочной системы.....	142
4.2	Закономерности процессов протекания структурообразования цементного камня бесклинкерных вяжущих щелочной активации.....	144
4.2.1	Структурообразование цементного камня бесклинкерного вяжущего щелочной активации «термоактивированный мергель 700 °С – щелочной активатор».....	146

4.2.2	Структурообразование цементного камня бесклинкерного вяжущего щелочной активации «аспирационная пыль – щелочной активатор».....	152
4.2.3	Структурообразование цементного камня бесклинкерного вяжущего щелочной активации «клинкерная пыль – щелочной активатор».....	158
4.2.4	Структурообразование цементного камня многокомпонентной системы бесклинкерного вяжущего щелочной активации «вулканический туф – термоактивированный мергель, 700 °С – щелочной активатор».....	161
4.3	Топологическая модель структуры цементного камня в многокомпонентной наполненной системе «минеральные порошки – щелочной активатор».....	165
	Выводы по 4 главе.....	168
<b>ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОГО И МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВОВ МИНЕРАЛЬНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ НА СОСТАВ НОВООБРАЗОВАНИЙ И СТРУКТУРУ БЕСКЛИНКЕРНОГО КАМНЯ.....</b>		<b>169</b>
5.1	Влияние системы «термоактивированный мергель – щелочной активатор» на состав и структуру цементного камня.....	169
5.2	Влияние системы «термоактивированный мергель – вулканический туф – щелочной активатор» на состав и структуру цементного камня.....	183
5.3	Влияние системы «аспирационная пыль – щелочной активатор» на состав и структуру цементного камня.....	189
5.4	Влияние системы «аспирационная пыль – барханный песок – щелочной активатор» на состав и структуру цементного камня	195
5.5	Влияние системы «клинкерная пыль – щелочной активатор» на состав и структуру цементного камня.....	200
5.6	Определение удельной свободной поверхностной энергии (поверхностного натяжения) методом ОВРК (Оунса, Вендта, Рабея и Кьельбле).....	203
	Выводы по 5 главе.....	212
<b>ГЛАВА 6. ВЫЯВЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОЙ СТЕПЕНИ ДИСПЕРСНОСТИ И КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ «МИНЕРАЛЬНАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ – ЩЕЛОЧНОЙ ЗАТВОРИТЕЛЬ» .....</b>		<b>214</b>
6.1	Исследование влияния оптимальной степени дисперсности минеральных порошков на свойства вяжущей системы.....	214

6.1.1	Определение влияния удельной поверхности и природы порошка на нормальную густоту цементного теста щелочного затворения.....	216
6.1.2	Определение влияния удельной поверхности и природы порошка на сроки схватывания цементного теста щелочного затворения.....	224
6.1.3	Исследование гранулометрического состава и природы минеральных порошков.....	231
6.2	Разработка ускоренной методики проектирования композитов на бесклинкерных вяжущих щелочной активации.....	245
6.3	Изучение влияния концентрации компонентов «активный порошок – минеральный порошок – щелочной раствор» на свойства цементного камня щелочной активации.....	251
6.4	Термодинамический расчет реакционной способности минеральных порошков в щелочной среде.....	260
	Выводы по 6 главе.....	268
	<b>ГЛАВА 7. РАЗРАБОТКА РАЦИОНАЛЬНЫХ И ЭФФЕКТИВНЫХ СОСТАВОВ ЦЕМЕНТОВ ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИИ И ДОЛГОВЕЧНЫХ БЕСКЛИНКЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ.....</b>	<b>270</b>
7.1	Разработка составов бесклинкерных вяжущих щелочной активации с применением природного и вторичного сырья.....	270
7.2	Разработка составов строительных растворов на бесклинкерных вяжущих щелочной активации с применением природного и вторичного сырья.....	279
7.3	Разработка составов бетонных композитов на бесклинкерных вяжущих щелочной активации с применением природного и вторичного сырья.....	298
7.3.1	Изучение влияния компонентов бетонной смеси и технологических факторов на прочностные показатели бетона...	298
7.3.2	Изучение влияния компонентов бетонной смеси и технологических факторов на деформативные свойства бетона	310
7.3.3	Получение рациональных составов бетона с использованием природного и вторичного сырья.....	320
7.4	Исследование эксплуатационных показателей строительных композитов на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации с применением природного и вторичного сырья.....	329

7.5	Исследование стойкости цементного камня на бесклинкерных вяжущих щелочной активации в процессе эксплуатации.....	340
7.6	Разработка специальных составов бетонных композитов с улучшенными свойствами.....	346
	Выводы по 7 главе.....	359
<b>ГЛАВА 8. РАЗРАБОТКА ВОДНОГО РАСТВОРА НАТРИЕВОГО ЖИДКОГО СТЕКЛА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ НЕКОНДИЦИОННЫХ МЕСТНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....</b>		
8.1	Особенности структуры и методы получения промышленных щелочных растворов.....	362
8.2	Разработка водного раствора натриевого жидкого стекла из некондиционных местных песков по более упрощенной технологии.....	365
8.3	Исследование химического, минералогического и гранулометрического составов потенциального сырья для щелочного раствора.....	376
8.4	Изучение влияния натриевого жидкого стекла с использованием местных некондиционных песков на свойства бесклинкерного вяжущего.....	381
8.5	Изучение влияния натриевого жидкого стекла с использованием местных некондиционных песков на свойства бетонных композитов.....	383
8.6	Изучение структурообразования цементного камня на синтезированном жидкостекольном связующем.....	387
8.7	Опытно-промышленные испытания и технико-экономическое обоснование применения бесклинкерных вяжущих щелочной активации.....	391
	Выводы по 8 главе.....	391
<b>ГЛАВА 9. ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ РАЗРАБОТОК. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ БЕСКЛИНКЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИИ.....</b>		
	<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>397</b>
	<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....</b>	<b>401</b>
	<b>Приложение А.....</b>	<b>434</b>
	<b>Приложение Б.....</b>	<b>449</b>
	<b>Приложение В.....</b>	<b>451</b>
	<b>Приложение Г.....</b>	<b>458</b>
	<b>Приложение Д.....</b>	<b>464</b>

<b>Приложение Е.....</b>	<b>478</b>
<b>Приложение Ж.....</b>	<b>489</b>
<b>Приложение И.....</b>	<b>501</b>

### **Определения, обозначения и сокращения**

В настоящей диссертационной работе применяют следующие определения, обозначения и сокращения:

ПЦ – портландцемент

АМД – активные минеральные добавки

БКЩА – бесклинкерные композиты щелочной активации

БВЩА – бесклинкерные вяжущие щелочной активации

БЦЩА – бесклинкерные цементы щелочной активации

СРЩА – строительные растворы щелочной активации

ЗШС – золошлаковые смеси

МНС – многокомпонентные наполненные системы

ПЦ – портландцемент

ТЭС – теплоэлектростанции

ШЩЦ – шлакощелочные цементы

ШЩВ – шлакощелочные вяжущие

ШЩБ – шлакощелочные бетоны

ЩР – щелочной раствор

РК – реакционный компонент

## ВВЕДЕНИЕ

**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. *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.

**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 использования 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 бесклинкерных 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 бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием техногенного и местного природного сырья.

**Объект исследования:**

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

– технология получения бесклинкерных 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».

**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 стендов 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.

**Научная новизна работы.** В развитие теоретических основ получения бесклинкерных 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  $M^{n+}_{x/n}[(AlO_2)^-_x(SiO_2)]_zH_2O$  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  $P_k2$  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 реакционную 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 анальцита, 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 призмочной 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.

#### **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.

**Достоверность 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 работы.**

Результаты исследований и основные положения диссертации вошли в научные труды и патенты, докладывались и обсуждались на Международной научно–практической конференции «Наука XXI века: Проблемы академической мобильности исследователей и методологии исследования» (г. Архангельск, 2013 г.); Международной научно–практической конференции «Актуальные вопросы в научной работе и образовательной деятельности» (Тамбов, 2014г); Международной межвузовской научно–практической конференции «Строительство — формирование среды жизнедеятельности»

(Москва, 2014 г.); Научно–практической конференции к 85–летию заслуженного деятеля науки РФ, академика РААСН, доктора технических наук, Баженова Юрия Михайловича (Белгород, 2015); Международной научно–практической конференции «Наукоемкие технологии и инновации» (Белгород, 2016); Международной научно–практической конференции «Инновации в строительстве–2017» (Брянск, 2017); Международной научно–практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования: проблемы и результаты», посвященной 100–летию ФГБОУ ВО «ГГНТУ им. акад. М.Д. Миллионщикова» (Грозный, 2017); Российской online – конференции «Теоретические основы создания эффективных композитов» (Белгород, 2018); 20 Internationale Baustofftagung Concretes and Durability of concrete (Weimar Bundesrepublik Deutschland, 2018); Proceedings of the International Symposium "Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research" dedicated to the 85th anniversary of H.I. Ibragimov (ISEES 2019); 14th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM 2019) Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov, (2019, Belgorod); Международной научно–практической конференции «Наукоемкие технологии и инновации» (Белгород, 2019); VIII Международном научном форуме молодых ученых, инноваторов, студентов и школьников «Потенциал интеллектуально одарённой молодежи – развитию науки и образования» (Астрахань, 2019); Всероссийской научно–практической конференции «Региональный строительный комплекс: инвестиционная практика и реализация ГЧП» (г. Грозный, 2019); III Международном симпозиуме «Инженерные науки и науки о Земле: прикладные и фундаментальные исследования», посвященном 75–летию профессора Абдул–Хамида Махмудовича Бислиева (г. Грозный, 2020); Международной научной конференции «Строительство и архитектура: теория и практика инновационного развития» (САТРИД–2020), (Нальчик, 2020); III Международной научно–практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «МИЛЛИОНЩИКОВ–2020» (Грозный, 2020); IV Международной научно–практической конференции «Наука и инновации в строительстве» (Белгород, 2020), V Всероссийской научно–практической конференции «Военно–инженерное дело на Дальнем Востоке России», приуроченной к 320–й годовщине образования Инженерных войск России, (Владивосток, 2021) и др.

#### **Внедрение результатов исследований.**

Проведено опытно–промышленное внедрение строительных композитов на бесклнкерных 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.

**Область исследования** соответствует требованиям паспорта научной специальности ВАК: 2.1.5 Строительные материалы и изделия, а именно, п. 1. Разработка теоретических основ получения различных строительных материалов с заданным комплексом эксплуатационных свойств; п. 6. Создание теоретических основ получения строительных композитов гидратационного твердения и композиционных вяжущих веществ и бетонов; п. 7. Разработка составов и принципов производства эффективных строительных материалов с использованием местного сырья и отходов промышленности.



# ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР СОВРЕМЕННОЙ НАУЧНО–ТЕХНИЧЕСКОЙ, НОРМАТИВНОЙ, МЕТОДИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1 Теоретические основы получения бесклнкерных щелочных цементов

Бетон, являясь далеко не «молодым» материалом, по своему потенциалу и возможностям, по сей день остается наиболее востребованным и широко применяемым, так как во все времена, и в будущем он будет занимать лидирующее место, среди огромного множества своих сородичей, применяемых в процессе возведения зданий и сооружений [1, 2].

Основным компонентом бетона является цемент, варьируя составляющими которого и используя в его составе тонкодисперсные минеральные добавки различной природы, можно получать композиционные материалы, свойства которых будут изменяться в широких диапазонах. Несмотря на огромное многообразие вяжущих веществ их можно разделить на два основных класса: неорганические (минеральные) и органические. К минеральным вяжущим относят гидравлические, воздушные, известково–кремнезёмистые, цементы щелочного затворения и другие. К органическим относят природные битумы, дегти, пеки, продукты переработки нефти и каменного угля, полимерные связующие.

На протяжении развития цивилизации человечество стремилось создать и обосновать природу вяжущих свойств и объяснить закономерности протекания физико–химических процессов схватывания, набора и наращивания прочности. Такие ученые–изобретатели как Д. Аспдин, Е. Челиев, Д. Паркер, Л. Вика, Д. Менделеев, А. Шуляченко, И. Малюга, Н. Белелюбский, В. Кинд, В. Юнг, В. Журавлев, П. Ребиндер, Ю. Бутт, Д. Бернал, С. Брунауэр, Х. Тейлор и др. являются основоположниками становления химии вяжущих материалов [3, 4].

Производство портландцемента на мировом уровне в 2020 году достигло 4,1 млрд. тонн, и оно стремительно растет из года в год за счет развивающихся стран. Один только Китай в 2018 году произвёл 2 370 млн. тонн или 57,6% от мирового объёма. Высокие показатели, а также высокие темпы роста производства демонстрируют Турция, Вьетнам и Индонезия, которые скорее всего в ближайшие 5 лет обойдут США.

Конечно, с одной стороны, это положительная тенденция, но, с другой стороны возрастают объемы, выделяющегося при производстве цемента, углекислого газа. Установлено, что при обжиге 1 тонны портландцементного клинкера образуется 0,37 тонны углекислого газа в результате диссоциации

карбоната кальция; в тоже время вырабатывается еще дополнительная порция около 0,35 тонн  $\text{CO}_2$  при сжигании топлива и других технологических переделов. Мировая цементная промышленность занимает одно из лидирующих мест после электроэнергетики и транспорта по образованию парниковых газов (5–8 %). Расходуется огромное количество углекислоты, которое в течение миллиардов лет консервировалось в горных породах и минералах различного генезиса, что в итоге сказывается на экологической обстановке тропосферы [8, 9, 12].

Поэтому основной проблемой исследователей является снижение выделяющейся углекислоты, которая образуется при производстве портландцемента. В качестве альтернативы портландцементу в будущем можно считать вяжущие щелочной активации на основе высокодисперсных порошков различной природы.

Теоретическое обоснование получения и применения в строительстве вяжущих щелочной активации основано на процессах формирования многих минеральных образований, которые по условиям образования схожи с процессами, наблюдаемыми при гидратационном твердении строительных материалов. К примеру, природные цеолиты, такие, как филлипсит, анальцит, морденит, шабазит, гейландит, эпидесмин, натролит, гармотом, и др., образовывались в земной коре в процессе выветривания, при протекании реакций в гидротермальных условиях при низких температурах.

Вещественный состав минералов изменялся в зависимости от химического состава гидротермальных растворов, особенно это характерно для алюмосиликатов, когда под действием щелочных растворов происходит распад плагиоклаза  $\text{Me} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$  – серицитизация – замещение плагиоклаза мусковитом [3, 4, 6, 7, 8], т. е. переход безводной модификации алюмосиликатов, в водную щелочную модификацию алюмосиликатов. Натриево–калиевые полевые шпаты  $\text{Me} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  распадаются на щелочные образования типа серицит–мусковит с соотношением  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{K}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$  [3, 4, 8, 25 – 30].

Процесс формирования силикатных минералов можно сравнивать с процессом гидратации клинкерных минералов портландцемента и возможно [3, 4, 8, 22, 23], что именно по такому механизму будет осуществляться твердение щелочных вяжущих систем.

По данным [5, 8], в процессе выветривания наиболее высокую реакционную способность и стойкость имеют щелочные и щелочноземельные элементы в следующей последовательности: кальций, натрий, магний и калий. Таким образом, установлено, что для рассмотренных процессов характерны следующие последовательные стадии с изменением щелочности среды:

- гидратация щелочных и щелочноземельных соединений;
- частичное замещение щелочных и щелочноземельных минералов ионами водорода или гидроксогруппой;
- переход алюминия из четверной координации в шестерную, в результате чего образуются фактически нерастворимые гидроалюмосиликаты типа  $RO \cdot (1-3) \cdot Al_2O_3(2-6) \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$  меньшей щелочности, щелочноземельные слабо растворимые гидросиликаты типа  $R_2O \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ , а также растворимые гидраты типа  $R(OH)_2$ ;  $ROH$ ;  $R_2O \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$  или  $R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$  в субмикрористаллическом или аморфном состоянии [3–5, 8, 9, 10, 22, 31, 33].

Процессы метаморфизма, конденсации и диспергации осадочных и метаморфических силикатных минералов, происходящие непрерывно в земной коре, способствуют взаимным превращениям водных и безводных минеральных систем, при участии щелочных и щелочноземельных оксидов и приводят к синтезу камневидных образований, кристаллизации полевых шпатов, цеолитов, слюд, ортоклаза, плагиоклаза, фельдшпатита и т. п. [4, 6, 7, 8]. Создание щелочной среды и является необходимым условием для формирования щелочного алюмосиликатного состава при синтезе горных пород.

Щелочная среда также присутствует при протекании гидратационных процессов традиционных минеральных вяжущих: извести, портландцемента, пуццоланового портландцемента, романцемента, гидравлической извести, и образуемые в системе продукты реакции дают более сильную щелочную реакцию в сравнении щелочноземельными металлами. Перечисленные суждения свидетельствуют о том, что щелочная среда объединяет все минеральные вяжущие, и является основным гидравлическим признаком веществ [8, 9].

Согласно Глуховскому В.Д. [3, 4] щелочные вяжущие могут быть представлены системой следующих оксидов: щелочных, щелочноземельных и амфотерных (рисунок 1.1).

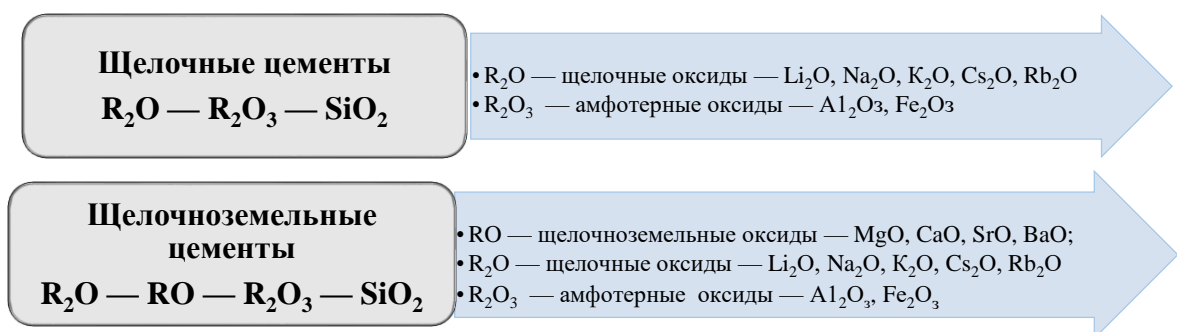


Рисунок 1.1 – Система оксидов щелочных вяжущих

Чистые вяжущие, полученные тонким измельчением продукта обжига не до спекания смеси, следующего оксидного соотношения:

- $R_2O : R_2O_3 : SiO_2 = (1—1,5) : 1 : (2—4)$ ;
- $R_2O : RO : R_2O_3 : SiO_2 = 1 : (2—4) : 1 : (2—4)$  [4].

Вяжущие, состоящие из смеси щелочных металлов, взаимодействующие с высокодисперсными и механоактивированными веществами, как синтезированными, так и природными называют смешанными, при этом необходимо чтобы соблюдалось соотношение:

- $R_2O_3 : SiO_2 = 1 : (2 - 4)$ ;
- $RO : R_2O_3 : SiO_2 = (2—8) : 1 : (2—6)$  [4].

Кривенко П.В. [5] классифицировал гидравлические вяжущие в зависимости от химического и вещественного состава вяжущего, продуктов гидратации на следующие виды (таблица 1.1). Гидравлические вяжущие затворяют в основном водой, исключение щелочные цементы, которые затворяют щелочами, содой или жидкостекольным связующим.

Таблица 1.1 – Классификация гидравлических вяжущих

Вид цемента	Фазовый состав	Содержание щелочных оксидов металлов	Продукты гидратации
Портландцемент (ПЦ)	ПЦ клинкер	< 0,6 %	$CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$
Щелочной портландцемент	ПЦ клинкер + $R_2O$	1 – 5 %	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O$ $R_2O \cdot SiO_2 \cdot H_2O$
Щелочной цемент: – шлак – зола – высокодисперсные порошки алюмосиликатной природы	Шлак + $R_2O$ Зола + $R_2O$ $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ + $R_2O$	2 – 8 % 5 – 10 % 10 – 15 %	$R_2O \cdot RO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$
Геополимерный цемент	Каолинит + $R_2O$	10 – 20 %	

Процесс твердения и структурообразования щелочных цементов во многом схож с реакциями формирования структуры известково-кремнеземистых вяжущих. Щелочи реагируют с диоксидом кремния по следующей схеме: в процессе кристаллизации гидроксид натрия, теряет влагу и образует кристаллогидраты, обволакивая зерна заполнителя, далее

взаимодействует с углекислым газом по реакции:  $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , параллельно связывает диоксид кремния по реакции:  $2\text{NaOH} + n\text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , в результате чего формируется связка щелочных гидросиликатов натрия или калия.

Свойства первых щелочных вяжущих изучались в работах [3–7], исследовались они на смесях едких щелочей с различными активными минеральными добавками: цемянками, обезвоженными каолинитами, топливными золами, гранулированными шлаками. Синтезированные щелочные вяжущие показали высокие прочностные показатели, предел прочности при сжатии находился в широких пределах от 50 до 110 МПа [4].

В работах [10, 17] получены щелочные и щелочноземельные вяжущие состава  $\text{R}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$  и  $\text{R}_2\text{O}-2\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3(2-4)\text{SiO}_2$ , из смеси, обожжённой не до спекания углекислого кальция и натрия с каолинитом, после затворения водой активность этих вяжущих при естественном твердении оказалась довольно невысокой от 20 до 35 МПа, но изменив условия твердения, применив гидротермальную обработку, удалось увеличить прочностные характеристики до 56 МПа.

Установлено [16], что использование в качестве щелочного активатора силикат натрия растворимого стекла в сочетании с гранулированным шлаком позволит, подобно шлакопортландцементу, получать шлакощелочные вяжущие с прочностью 50 – 120 МПа, а подобно портландцементному и глиноземистому цементу, щелочные аналоги в виде продуктов обжига смесей алюмосиликатного состава типа  $\text{R}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - (2-4)\text{SiO}_2$  и  $\text{R}_2\text{O} - (2-4)\text{RO} - \text{Al}_2\text{O}_3(2-4)\text{SiO}_2$ , также показали высокие показатели активности при различных условиях твердения.

Таким образом, использование щелочных оксидов металлов позволяет синтезировать аналоги традиционных минеральных гидравлических вяжущих, при этом необходимым условием является наличие щелочной среды с довольно высоким рН для протекания реакций гидратации силикатной и алюмосиликатной составляющей вяжущего.

## 1.2 Бесклинкерные шлакощелочные вяжущие и бетоны

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., 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., Рахимовой Н.Р., Урхановой Л.А., Рябовым Г.Г. и другими.

Шлакощелочные цементы (ШЩЦ) представляют собой смеси щелочно–щелочноземельного алюмосиликатного оксидного состава (таблица 1.2). Эти вяжущие отличаются более меньшей экзотермией и контракцией, более высокой прочностью на сжатие и растяжение и морозостойкостью, способностью схватываться и твердеть при низких ( $-5 - -15$  °С) температурах.

Таблица 1.2 – Составы бесклинкерных вяжущих щелочного затворения

Основные компоненты цемента	Расход материалов, кг/м <sup>3</sup>					
	М500		М800		М1000	
	Вид щелочного затворителя					
	содощелочной плав	сода кальци- нированная	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	$2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$
Щелочной компонент	70	80	80	110	80	110
Гранулированный шлак	930	920	920	890	920	890

ШЩЦ в зависимости от вещественного состава смеси и применяемого щелочного компонента можно выпускать следующих типов: высокопрочные, жаростойкие, быстротвердеющие, кислотостойкие, безусадочные, тампонажные, сульфатостойкие.

В процессе гидратации ШЩЦ образуются низкоосновные гидросиликаты кальция подобные природному минералу тобермориту, гель кремниевой кислоты, кальцит, гидроалюмосиликаты натрия, калия и кальция. Отсутствие свободной извести и высокоосновных гидросиликатов, гидроалюминатов, гидроферритов кальция способствует получению таких высоких физико–механических свойств щелочных бетонов.

В исследованиях [22] получено быстротвердеющее вяжущее из тонкоизмельченного на бегунах гранулированного шлака и растворимого метасиликата натрия с силикатным модулем 2,6 и плотностью 1300 кг/м<sup>3</sup>.

Образцы шлакощелочного вяжущего после твердения в естественных условиях показали активность на 3 сутки 10 МПа, на 7 сутки 18 МПа и через 60 дней 30 МПа.

В работе [21] получено бесклинкерное вяжущее из доменных гранулированных шлаков и жидкого натриевого растворимого стекла с прочностью на 28 сутки до 22 МПа. Активация гранулированных шлаков слабым раствором едкого натра или смесью извести с солями щелочных металлов, показала довольно хорошие показатели прочности 25 МПа, при этом функции катализатора твердения выполняли соединения кальция [31].

Установлено [30], что бесклинкерные вяжущие на основе доменных шлаков и натриевого растворимого стекла проявляют гидравлические свойства, образцы после предварительного твердения на воздухе, продолжали твердеть в воде, наращивая свою прочность. Разработки ученых [25, 26] показали, что гидравлические свойства вяжущего на основе шлаков и метасиликата натрия увеличивается при применении низкомодульных и высокоосновных жидких стекол, при этом образцы подвергали тепловлажностной обработке. Далее в работах [27, 28] установлено, что получать гидравлически активные шлакощелочные цементы можно, если использовать в качестве активатора твердения соединения щелочных металлов, которые в воде создают щелочную среду.

В исследованиях [29] установлено, что получение гидравлического шлакощелочного цемента возможно, применяя в качестве щелочного затворителя, растворы едких щелочей  $\text{ROH}$ , соли щелочных соединений  $\text{R}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{R}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{R}_2\text{S}$ ,  $\text{RF}$ , солей кислотных  $\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  и амфотерных металлов  $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Дозировка щелочного затворителя в данных композициях, вяжущих составляла в пересчете на  $\text{Na}_2\text{O}$  2,5–7,5 %, на  $\text{K}_2\text{O}$  3,4–10 % от массы шлака либо доменного гранулированного, либо электротермофосфорного. Результаты исследований показали высокие характеристики шлакощелочных цементов, прочность достигла 140 МПа, объяснению этому служит то, что продуктами гидратации представлены низкоосновными гидросиликатами и гидроалюминатами натрия и кальция.

Французский ученый Д. Давидович [6, 18], один из зарубежных основоположников щелочной активации горных пород, содержащих в основном щелочно и щелочноземельно–алюмосиликатные фазы, ввел понятие «геополимер», подразумевая неорганическую и одновременно полимерную природу вяжущих щелочного затворения. Структурные параметры можно описать алюмосиликатными связками:  $-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ ;  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-$ ;  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ .

Перспективы развития геополимеров достаточно велики в разных

областях промышленности, активируя алюмосиликатное сырье, можно получать композиты с улучшенными химическими и физическими показателями, такие как высокопрочные бетоны, гибкая керамика, огне- и жаро- кислотостойкие материалы, для иммобилизации радиоактивных отходов.

В конце двадцатого века были введены нормативные требования по приготовлению и производству шлакощелочных вяжущих, бетонов, изделий и конструкций на их основе. Опыт многолетней эксплуатации [32] конструкций из шлакощелочных бетонов подтвердил надежность и долговечность данных разработок и диктует возможность расширения области их применения, как для дорожного, гидромелиоративного и сельскохозяйственного строительства, так и для изготовления конструктивных элементов зданий, работающих при различных условиях эксплуатации.

Установлено [33–37], что полученные шлакощелочные бетоны (ШЩБ), обладая высокими прочностными характеристиками, отличаются улучшенными эксплуатационными и структурными параметрами, такими как, более плотная структура, незначительная растворимость продуктов гидратации, малая пористость, что в комплексе повышает водостойкость, водонепроницаемость и морозостойкость. Все перечисленные качества позволяют использовать полученные разработки в гидротехническом и мелиоративном строительстве.

Исследованиями [38–40] доказана высокая коррозионная стойкость шлакощелочных бетонов против магниезальной и сульфатной агрессии, и в слабоминерализованных средах с гидрокарбонатной жесткостью. В работе [41] получены низкоэкзотермичные шлакощелочные бетоны, с малым тепловыделением, что позволит использовать данные разработки при монолитном бетонировании, и в частности, при строительстве массивных элементов зданий и сооружений. Данные [42] подтверждают эффективность использования шлакощелочных бетонов при отрицательных температурах, что объясняется низкой температурой замерзания формовочной смеси. Установлена высокая прочность шлакощелочных цементов и возможность конденсационно-кристаллизационного твердения, что обусловлено катионным обменом между солями щелочных металлов типа  $R_2CO_3$  и оксидом кальция гранулированного шлака, в результате чего образуются карбонат кальция, растворы едкого натра и калия.

Бесклинкерные ШЩБ характеризуются меньшей теплопроводностью в сравнении с портландцементным бетоном (примерно на 15 % меньше), что расширяет область их применения при производстве стеновых материалов для жилищного строительства [43]. Кроме того, образцы шлакощелочного бетона



оказались стойкими при длительном воздействии на них высоких температур, что подтверждает возможность получения жаростойких бетонов [43, 44].

Вязущие щелочного затворения отличаются короткими сроками схватывания, удлинить начало схватывания возможно снижая расход щелочного затворителя и водотвердое отношение [45]. Установлено, что интенсивное твердение происходит в начальный период структурообразования, и данное обстоятельство позволяет их внедрять для получения быстротвердеющих цементов [46, 47].

В исследованиях [48, 49] установлена более длительная коррозионная стойкость арматуры при всех возможных режимах твердения шлакощелочного бетона, в сравнении с портландцементным бетоном, что объясняется отсутствием портландита, который с течением времени начинает карбонизироваться.

В работе [50] установлено, что свойства ШЩБ зависят от многих факторов, таких как, вид щелочного затворителя, его содержания в смеси, удельная поверхность и минеральный состав шлака, условия затвердевания и набора прочности бетона, как в начальной период, так и в последующей эксплуатации.

Авторы [50] отмечают, что при затворении тонкодисперсного гранулированного доменного шлака водой, усадочные деформации по объему значительно уменьшились в сравнении с щелочным активатором, что объясняется наличием активных центров кристаллизации и формирующихся новообразований, появляющихся при затворении раствором щелочи шлаков. Повышение температуры интенсифицирует эти процессы, но контракция системы «тонкодисперсный шлак – щелочной раствор» снижается, поэтому тепловлажностная обработка благоприятно влияет на усадочные деформации, уменьшая их.

Деформации усадки увеличиваются с повышением дозировки щелочного затворителя и удельной поверхности шлака, высокие показатели наблюдаются при применении метасиликата натрия [51–53]. Усадочные деформации шлакощелочного бетона вызваны следующими процессами, действующими в совокупности: контракция твердеющей системы, испарение из капиллярной структуры композита, карбонизация в результате контакта с углекислотой воздуха. Особенность шлакощелочного камня это наличие значительного количества капилляров и пор мельчайших размеров, что повышает морозостойкость, водонепроницаемость, плотность и химическую стойкость, но усадка возрастает из-за развития давления и сжимающих усилий в поровом пространстве.

Дисперсное армирование [50, 51] ШЩБ базальтовыми и алюмоборосиликатными фибрами показало хорошие результаты, усадочные деформации уменьшились, а предел прочности на изгиб увеличился, в

сравнении с контрольными образцами без волокон, что важно в технологии тонкостенных и густоармированных элементов конструкций.

Исследования [52] позволили установить, что использование в составе шлакощелочного вяжущего добавки цеолита, повышает прочностные показатели примерно в 2 раза, деформации усадки значительно уменьшаются, и, главное, снизилось высолообразование. Такое улучшение качеств бетона стало следствием использования природной алюмосиликатной добавки – цеолита, способствующей образованию в процессе твердения гидроалюмосиликатов натрия.

В работах [54, 55] использование добавок алюмосиликатной природы, таких как зола–уноса, кирпичный бой и цеолиты, способствовало повышению прочностных показателей вяжущего на 64%, были получены образцы бетона: класса В25, морозостойкость F400, водонепроницаемость W4 при затворении  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; марка М500, морозостойкость F500, водонепроницаемость W20 при затворении  $\text{NaHCO}_3$ ; марка М800, морозостойкость F800, водонепроницаемость W25 при затворении  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

Авторами [54, 56] использовались кремнеземистые добавки и кальцинированная сода для получения качественных шлакощелочных вяжущих и бетонов с прочностными показателями 40–65 МПа. Кремнеземистый компонент был представлен золой–уносом, чистыми кварцевыми песками, микрокремнеземом и отработанными формовочными смесями. Данные добавки, применяемые в комплексе с гранулированным доменным шлаком в определенных дозировках, позволили повысить прочность на сжатие на 28–100%, недостаток шлакощелочных бетонов – высолообразование устранился, модуль упругости и призмочная прочность композитов увеличились.

В работе [56] исследование ШЩБ показало, что для того чтобы замедлить начало схватывания смеси щелочного затворения необходимо вводить кремнийорганическую жидкость – метилсиликонат натрия в дозировке 0,2–0,3 % от массы шлака, в тонкодисперсном состоянии.

Использование виниловых сополимеров [57] позволит замедлить начало схватывания бесклинкерных вяжущих активированных как жидкостекольным связующим, так и раствором едкого натра. Есть опыт использования суперпластификаторов на основе эфиров поликарбоксилатов, наблюдается эффект пластифицирования, сроки схватывания замедляются, но активность вяжущего снижается. Такой же результат показали суперпластификаторы на основе нафталина, меламин и винила, вероятно в щелочной среде анионоактивные добавки свои свойства не реализуют [57, 58].

Добавки катионактивные, такие как тетраборат натрия и

алкилсиликонат натрия [59, 60, 61] способствуют повышению прочности, сроки схватывания незначительно, но замедляются.

Химический и минеральный составы шлака, условия его твердения в комплексе влияют на характеристики шлакощелочных вяжущих и бетонов. Применение поэтапного пропаривания улучшает кинетику набора прочности, интенсифицирует процесс твердения системы малоактивные шлаки – щелочной раствор, прочность возрастает в 2 раза [62].

В работе [63] изучалось влияние режима тепловой обработки на свойства шлакощелочного бетона, используя метод резонанса вынужденных колебаний было установлено, что температурные нагрузки должны проектироваться в зависимости от модуля основности шлака и щелочного затворителя.

Авторами [64] получены шлакощелочные прессованные под давлением до 100 МПа композиты, затворенные метасиликатом натрия, с пределом прочности при сжатии до 250–300 МПа. Полученные образцы характеризуются повышенной непроницаемостью и плотной структурой.

Активность исследуемых вяжущих и бетонов повысится если использовать автоклавную обработку при температуре 176 °С и давлении 0,9–1,2 МПа [4, 65].

Таким образом, бесклинкерные цементы щелочной активации (БЦЩА) отличаются целым комплексом улучшенных специфических свойств, и их можно с успехом использовать при производстве высокопрочных, быстротвердеющих, низкотермичных, морозостойких, жаростойких, гидротехнических и коррозионностойких бетонов. В начале нынешнего века эти вяжущие прекратили свое промышленное существование, и это связано с дороговизной и дефицитом щелочных активаторов, но проблемы ресурсо– и энергосбережения в последние десятилетия вызывают необходимость восполнения разработок в области эффективных бесклинкерных цементов.

### **1.3 Высокодисперсные минеральные добавки – компонент вяжущих**

Активные минеральные добавки (АМД) используемые в цементной индустрии в качестве составляющего многокомпонентного вяжущего позволяют увеличить ассортимент вяжущих, снизить количество технологического топлива на обжиг клинкера, к тому повышается эксплуатационная надежность и долговечность бетона и железобетона. На рисунке 1.2 классификация активных минеральных добавок.

Исследованию многокомпонентных цементов посвящены работы российских и зарубежных ученых Ю.М. Баженова, П.П. Будникова, Ю.М. Бутта,

В.С. Горшкова, Л.Я. Гольдштейна, В.М. Колбасова, Т.В. Кузнецовой, Ю.С. Малинина, П.А. Ребиндера, С.М. Рояк, М.И. Стрелкова, В.В. Тимашева, З.Б. Энтина, В.Н. Юнга, В.И. Сатарина, М. Венюа, Р.У. Нерс, В.С. Рамачандран, Р. Серсале и др.

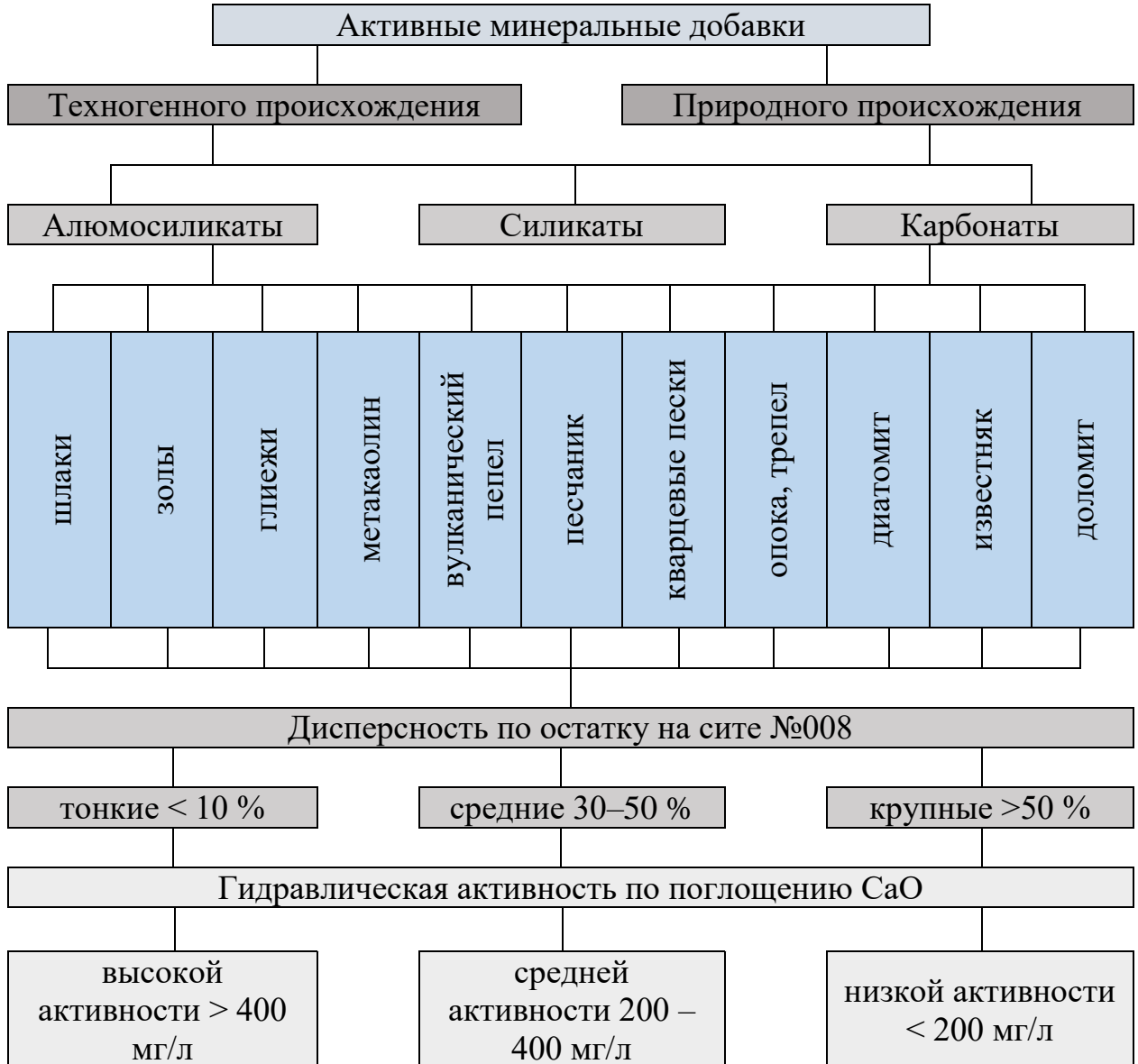


Рисунок 1.2 – Классификация активных минеральных добавок

Еще за 2400–3000 лет до н. э. были найдены способы получения искусственных вяжущих путем обжига некоторых горных пород и тонкого измельчения продуктов этого обжига. Первые искусственные вяжущие — строительный гипс, а затем и известь — были применены при строительстве уникальных сооружений: бетонной галереи легендарного лабиринта в Древнем Египте (3600 г. до н. э.), фундаментов древнейших сооружений в Мексике, Великой Китайской стены, римского Пантеона.

С тех давних времен научились повышать водостойкость известковых растворов, вводя в них тонкомолотые обожженную глину, бой кирпича или вулканические породы, известные под общим названием «пуццоланы». Так их называли древние римляне по месту залежей близ г. Поццуолли [1].

Таким образом, такие горные породы как вулканический пепел и туф, трепел, глиежи, опока применялись еще раньше изобретения портландцемента.

АМД по своей активности можно разделить на гидравлическими и пуццоланические. В ГОСТе 30515 [66] даются разъяснения по терминологии:

- пуццоланическая активность – это способность тонкодисперсной минеральной добавки в присутствии СаО проявлять гидравлические свойства;
- гидравлическая активность — способность тонкодисперсной минеральной добавки, затворенной водой, после предварительного твердения на воздухе или без него продолжать твердеть в воде и на воздухе.

Согласно ГОСТ 31108 [67] в качестве активного составляющего вяжущего рекомендуется применять доменный гранулированный шлак по ГОСТ 3476 [68], вулканические породы, золы–уноса, микрокремнезем, глиеж и обожженные сланцы; в качестве наполнителя – известняк, доломит, кварцевые пески и другие вспомогательные компоненты, не повышающие нормальную плотность цементного теста, не снижающие долговечность и коррозионную стойкость бетона.

Минеральные добавки техногенной природы были классифицированы согласно их пуццолановой активности комитетом 73–SBC RILEM (таблица 1.3).

Предложенная классификация дает возможность проследить влияние техногенных добавок в зависимости от химического и минералогического состава на процессы формирования структуры цементной системы. Большинство активных минеральных добавок природного происхождения содержат незакристаллизованные фазы, которые образуют истинное стекло.

Обожженные глины, глиежи, вулканические породы и диатомиты обладают пуццолановой активностью, которая проявляется термодинамической нестабильностью реакционноспособных аморфных фаз.

Химический состав таких минеральных добавок, высокое суммарное содержание кислотных оксидов алюминия и железа, присутствие щелочей и механоактивация повышают пуццоланическую активность [23, 24].

П.К. Мета [69] и Р. Серсале [70], изучали действие кремнеземистых добавок на свойства высокоактивных многокомпонентных вяжущих и предложили классифицировать кремнеземсодержащее сырье в три группы:

- высокоактивные добавки пирогенного происхождения (по Айлеру): пыль–унос производства ферросилиция, кремнеземистые отходы производства суперфосфата и др.

Таблица 1.3– Классификация техногенных минеральных добавок

№ п/п	Классификация	Активность	Химический и минералогический состав	Физические показатели
1	Быстро охлажденные шлаки	Вяжущие свойства	Силикатное стекло ( $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), содержащее $\text{CaO}$ , $\text{MgO}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Кристаллы в небольшом количестве.	Гранулы, содержащие 5–15% влаги. $S_{\text{уд}} = 350\text{--}500 \text{ м}^2/\text{кг}$ .
2	Высококальциевые золы уноса ( $\text{CaO} > 10\%$ )	Вяжущие и пуццолановые свойства	Силикатное стекло ( $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), содержащее $\text{CaO}$ , $\text{MgO}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , свободная $\text{CaO}$ , периклаз и углерода менее 2 % Кристаллы кварца и СЗА в небольшом количестве.	Частицы размером более 45 мкм, сферической формы $S_{\text{уд}} = 300\text{--}400 \text{ м}^2/\text{кг}$ .
3	Микрокремнезем, золы рисовой шелухи	Высокие пуццолановые свойства	Некристаллическая аморфная модификация	Порошок, из сферических частиц диаметром менее 0,5 мкм. $S_{\text{уд}} = 20000 \text{ м}^2/\text{кг}$ Частицы менее 45 мкм, $S_{\text{уд}} = 60000 \text{ м}^2/\text{кг}$
4	Низкокальциевые золы уноса ( $\text{CaO} < 10\%$ )	Пуццолановые свойства	Силикатное стекло ( $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), содержащее $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Кристаллы кварца, муллита, магнезита в небольшом количестве, углерода 5–10%.	Частицы размером более 45 мкм, сферической формы, $S_{\text{уд}} = 250\text{--}350 \text{ м}^2/\text{кг}$
5	Медленно охлажденные шлаки, золы гидроудаления, шлаки котельных	–	Кристаллические силикатные минералы	Измельчаются для повышения вяжущих или пуццолановых свойств.

– активные добавки с высоким содержанием опала  $\text{SiO}_2$  с  $S_{\text{уд}} = 300\text{--}400$   $\text{м}^2/\text{кг}$ : тонкодисперсные вулканические породы, типа липорит, с содержанием  $\text{SiO}_2$  – более 60%, стеклобой кварцевого стекла и другие.

– минеральные добавки, которые после измельчения с портландцементным клинкером повышают активность: чистые кварцевые пески, золы – уноса ТЭС и др..

Таким образом, физико–механические характеристики многокомпонентных вяжущих зависят в целом от свойств составляющих компонентов, их гранулометрии, степени дисперсности, метода измельчения [71–73] и требуют тщательного исследования и уточнения основных показателей, в том числе и при использовании современных химических суперпластификаторов.

При сжигании твердых видов топлива в топках тепловых электростанций образуются зола в виде пылевидных остатков и кусковой шлак, а также золошлаковые смеси. Они являются продуктами высокотемпературной (1200—1700 °С) обработки минеральной части топлива. Перечисленные отходы топливно–энергетической промышленности экономически целесообразно применять в качестве компонентов многокомпонентных цементов. В работах [74–76] доказана эффективность механоактивации золы–унос и золошлаковых отходов, наблюдается повышение реакционной активности добавки, установлены оптимальные дозировки добавки.

Широкое использование в производстве современных высококачественных вяжущих получили активные минеральные добавки природного генезиса (рисунок 1.3), к которым относят горные породы вулканического и осадочного происхождения, подвергающиеся тонкому измельчению перед применением.

Механоактивация и механохимическая активация горных пород для производства бесклинкерных вяжущих позволит получать высокопрочные и многофункциональные бетоны нового поколения [77–81].

Использование добавки ультрадисперсного микрокремнезема даст нам возможность целенаправленно регулировать показатели многокомпонентных цементов и бетонов с высокими эксплуатационными характеристиками и уникальными конструкционными возможностями:

- стойкость к истиранию;
- уменьшенный до 200–450  $\text{кг}/\text{м}^3$  расход цемента;
- высокая прочность (прочность на сжатие – 60–80 МПа) и сверхвысокопрочные (прочность на сжатие выше 80 МПа) бетоны, в т. ч. мелкозернистые;

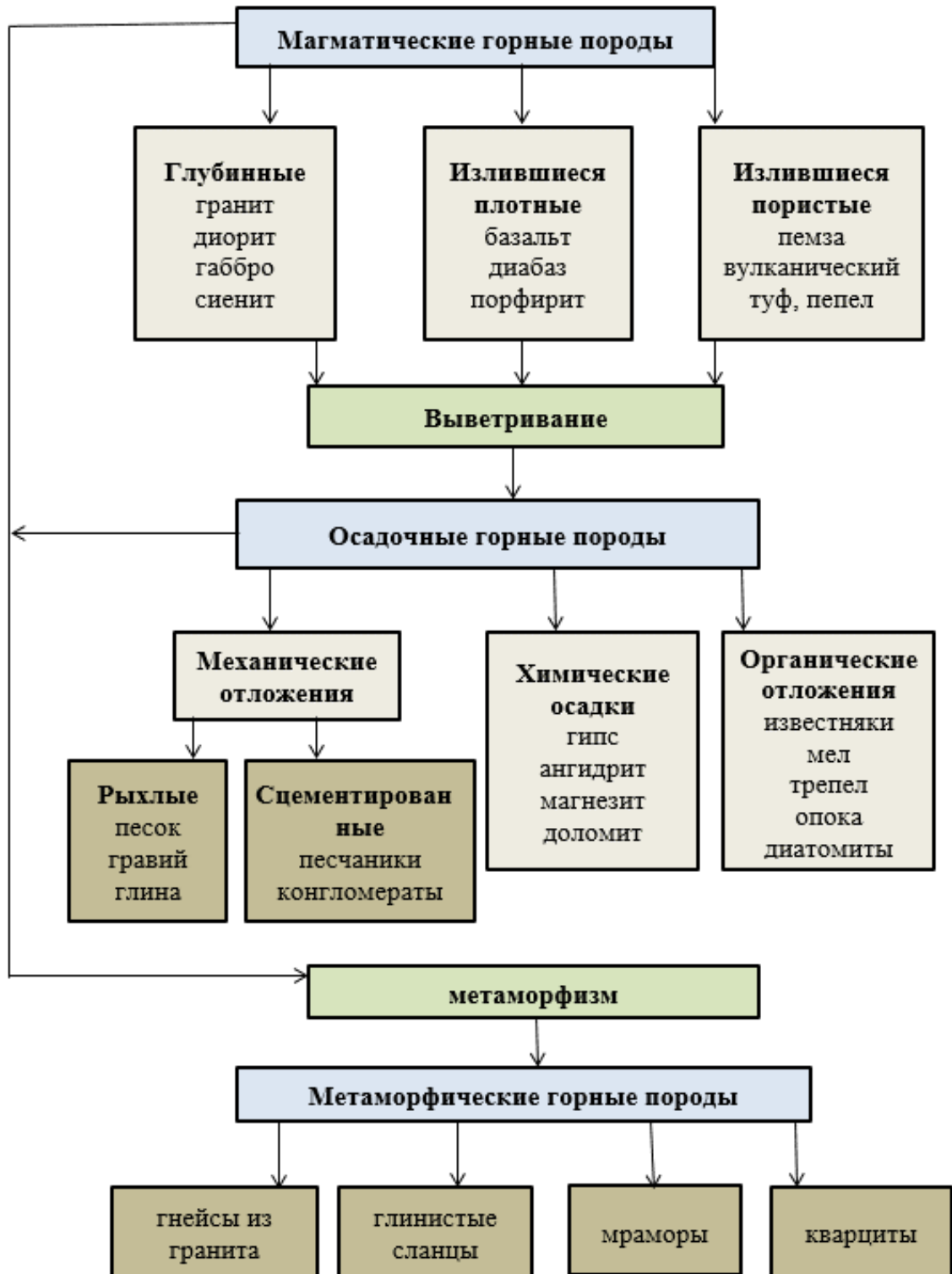


Рисунок 1.3 – Генетическая классификация горных пород

- бетоны с высокой ранней прочностью при твердении в нормальных условиях (25–40 МПа в 1 сут.);
- высокоподвижные (ОК = 22–24 см) бетонные смеси повышенной связности – нерасслаиваемости;



- повышенная антикоррозионная стойкость, снижает водопроницаемость на 50%, повышает сульфатостойкость на 100%;
- низкая проницаемость для воды и газов W12–W16;
- морозостойкость F200–F600 (до F1000 со специальными добавками);
- повышенная долговечность (стойкость к сульфатной и хлоридной агрессии, воздействию слабых кислот, морской воды, повышенной до 400 °С температур и морозостойкости).

Исследования на уровне нанотехнологии показали, что существуют особенные формы упорядоченных надмолекулярных рентгеноаморфных образований, называемых минералоидами.

Нанодисперсным сырьем для производства наномодифицированных систем являются [82–83]:

- тонкодисперсные продукты седиментогенеза (каолины);
- горные породы, содержащие рентгеноаморфные модификации кремнезема — трепел, диатомит, опока;
- пирокластическое вещество (туфы, пепел);
- эффузивные породы (вулканические стекла);
- некоторые производные техногенеза и др.

Таким образом, высокоактивные минералы в нанодисперсном состоянии с характерными зонами гипергенеза, где сосредоточена максимальная энергетика геопроцессов, будут являться перспективными ультрадисперсными компонентами в создании бесклинкерных вяжущих.

Минеральные добавки на основе природных кварцевых песков являются компонентами, как бесклинкерных так и композиционных клинкерных вяжущих. Широкое применение кремнеземистых добавок обусловлено распространенностью и доступностью этих пород по всей территории России.

Кварцевые пески являются инертным компонентом, но после механоактивации, они приобретают незначительную способность связывать гидроокись кальция, образующуюся при гидратации портландцементного клинкера с водой, при повышении температуры до 80–90 °С, эта способность растет, но при гидротермальной обработке достигает максимальных значений [85, 86, 98]. При естественном твердении тонкоизмельченный кварцевый песок применяют для экономии расхода портландцемента в производстве строительных растворов и бетонов низких марок.

В работах исследователей [85, 86] получены многокомпонентные вяжущие на основе кварцевых песков, изучена закономерность влияния таких факторов, как химический и минералогический составы, генетическое происхождение на процесс измельчения добавки и т.д.

В работе [87] тонкодисперсные кварцевые пески способствовали

ускорению формирования структуры и прочности цементного камня. Кремнеземистая добавка вначале выполняла роль активных центров кристаллизации, служила подложкой, для появления новообразований из насыщенных растворов. Первые часы твердения происходит ускоренное структурообразование, схватывание наступает быстрее, адгезионная прочность в зоне контакта возрастает [87]. Конечно, полученные результаты можно обосновать присутствием тонкодисперсного наполнителя из кварцевых песков, обладающего соответствующей активностью и поверхностью.

В работах [88–89] установлено, что оптимальной считается удельная поверхность кремнеземистой добавки  $100 - 200 \text{ м}^2/\text{кг}$ , при этом необходимо исследовать минералогический состав кварцевых песков, наличие примесей, так как все это в комплексе сказывается на свойствах цементного бетона. Ученые, исследуя влияние удельной поверхности на активность вяжущего, доказали, что при измельчении кварцевого песка до  $S_{\text{уд}}$  не более  $200 \text{ м}^2/\text{кг}$ , получается максимальная активность, при этом минеральный состав, полученных кристаллогидратов практически не изменился.

Согласно данным [90] удельная поверхность кварцевых песков  $S_{\text{уд}} = 120 - 150 \text{ м}^2/\text{кг}$  является оптимальной и при степени наполнения системы 15 % добавки увеличивает активность композиционного вяжущего на 13 %. При повышении степени наполнения вяжущего кремнеземистой добавкой до 30 %, прочность совпадает со значением прочности ненаполненного вяжущего, а показатели бетонов на основе предлагаемого вяжущего имеют прочность, морозостойкость превосходящую в сравнение с контрольными образцами.

Исследованиями [91, 92] установлено, что кинетика набора прочностных показателей со временем замедляется, в сравнении с контрольными образцами, так в возрасте 28 суток активность композиционного вяжущего на основе кремнеземистой добавки выше, но на 90 сутки, традиционный цемент показал прочность на 9,8% выше, прочности наполненного 30% тонкодисперсного кварцевого песка вяжущего. Объяснить этот факт можно невысокой реакционной способностью кварцевого песка, даже после механоактивации между ним и клинкерными минералами долго не наступает химического взаимодействия, прирост прочности с течением времени поэтому замедляется. Но учитывая, что растворимость кварца увеличивается с ростом водородного показателя среды [93], возможна реакция его с гидроксидом кальция даже при естественных условиях. О чем свидетельствуют работы [94–96], в которых установлены факты коррозии на поверхности частичек кварцевого песка с появлением прослоек новообразований на них.

В работе В.В. Тимашева [97] проводились исследования влияния

добавок различного происхождения на процессы гидратации портландцемента. Установлено, что для замены части портландцемента можно использовать следующие компоненты: некоторые клинкерные минералы, гидратированный портландцемент, кварцевый порошок, кремнекислота аморфная, кварцевое стекло натрий–кальциевое, гидроксид кальция, но они по разному будут действовать на процесс гидратации и свойства полученного цементного камня.

Наилучшие прочностные показатели наблюдались у бетонов на цементе с кварцевым порошком, двух- и трехкальциевым силикатом, стеклом и гидратированным цементом. Было отмечено, что скорость и характер формирования структуры цементного камня определяются природой поверхности, на которой происходят эти процессы. Аморфная гидратная фаза при соприкосновении с прочными твердыми минералами в каком то пределе толщины будет обладать свойствами схожими с свойствами этого материала. В таком случае минеральные компоненты образуют надежный структурный каркас затвердевшего цементного вяжущего [93].

Частицы зерен портландцементного клинкера, химически активной добавки, гидратируются в результате диффузионных процессов на поверхности, и являются связками пространственного каркаса цементного камня. В зависимости от химической активности минерала–подложки образуются кристаллогидраты, которые восполняют пространственную решетку цементного камня, переплетаясь и срастаясь с уже существующим каркасом. В результате образуется полидисперсная смесь кристаллов разнообразного минерального состава, размеров, сцементированная гелем клинкерных минералов. Твердость и прочность системы зависит от прочности кристаллов, следовательно, прочность вводимых в цемент частичек добавок упрочняет и микроармирует цементный камень изнутри [100–104].

Анализ российских и зарубежных источников за последние годы показывает, что вопрос воздействия тонкодисперсных активных минеральных добавок на процессы гидратации, формирования структуры и свойств цементного камня и бетонов, остается актуальным и в настоящее время и подлежит обсуждению.

В.С. Рамачандран [105] считает, что основным показателем в изучении влияния минеральных добавок высокой дисперсности на процесс формирования структуры и прочности цементного камня является гранулометрический состав и химическая активность добавок, отмечено появление «эффекта микронаполнителя». Проявление данного эффекта способствует повышению объемной концентрации минеральной дисперсной добавки, тем самым уменьшается поровое пространство цементного камня в

бетоне.

В.К. Власов [106] отмечает, что процесс структурообразования цементного камня зависит от рациональной степени наполнения вяжущего тонкодисперсной добавкой, и повышение количества наполнителя выше рекомендуемого нарушает непосредственные контакты между частицами клинкера и уменьшает прочность материала. Установлено, что наиболее плотная упаковка частиц в тесте, которая достигается когда размер частичек минеральной добавки значительно меньше частиц портландцемента или если частички добавки и цемента соизмеримы способствуют получению оптимального уровня наполнения и плотного конгломерата.

С.С. Каприелов [104] так же придерживается этого же мнения, изучая композиционные вяжущие на основе ультрадисперсных минеральных добавок различного генезиса, полученных реакциями конденсации из газообразной фазы и при сверхтонком измельчении. Установил, что частички ультрадисперсных минеральных добавок, покрываются прослойками адсорбированной воды, заполняя пространство между грубодисперсными частичками портландцемента, тем самым создается более вязко–пластичная среда в сравнении с системой «цемент – вода» и появляется пластическая прочность. Автор отмечает, что при использовании минеральной ультрадисперсной добавки в количестве не более 5% от массы цемента увеличение вязкости системы и водопотребности смеси не наблюдается. Это объясняется тем, что образуется равновесие между критериями, определяющими текучесть, иными словами уменьшение объема свободной воды в среде и незначительное увеличение количества коагуляционных контактов компенсируется слабостью этих контактов.

В ранние сроки гидратация системы не зависят от минералогии и реакционной активности ультрадисперсных добавок, потому образующиеся новообразования занимают незначительный объем. А вот в последующий период гидратации ультрадисперсные наполнители существенно влияют на фазовый состав системы.

На следующем этапе гидратация композиционных вяжущих проходит важную стадию, так как существенно изменяется фазовый состав системы: нарушается равновесие между начальными гидратами (портландит и высокоосновные гидросиликаты кальция) и более стабильными мелкокристаллическими кристаллогидратами (низкоосновные гидросиликаты кальция) в сторону повышения содержания низкоосновных гидросиликатов кальция типа C–S–H (1). Процесс нарушения баланса происходит из–за различия химико–минералогического состава и пуццолановой активности активных минеральных добавок. Увеличение низкоосновных гидросиликатов кальция способствует повышению плотности и прочностных показателей цементного

камня. Однако, это будет продолжаться не долго, так как избыток ультрадисперсной фазы в дальнейшем будет обволакивать поверхность новообразований и тем самым препятствовать разрастанию кристаллических сростков между гидратами. Таким образом, в системе «портландцемент–наполнитель–заполнитель» существует оптимальная степень насыщения, учитывая его гидравлическую активность.

В работе [107] изучены формирование структуры и свойства цементного камня на основе тонкодисперсных минерально–активных добавок различного генезиса. Авторами установлено, что использование вулканического пепла благоприятно сказывается на структуре цементного камня и бетона, снижается количество как капиллярной, так и контрактционной пористости, отмечается пропорциональная зависимость между плотностью и водопоглощением бетона. Использование тонкодисперсного компонента вяжущего вулканического происхождения способствует получению стабильных и высокопрочных структур из труднорастворимых низкоосновных гидросиликатов кальция за счет понижения в цементном камне гидроокиси кальция и ее связывания с реакционным кремнеземом.

В работе [108] описывается эффект упрочнения вяжущего, который наблюдается при оптимальном соотношении размеров частиц портландцемента и минеральной добавки. Установлено, что минеральная добавка из тонкодисперсного кварцевого песка обладает внутренней энергией во много раз меньшей, чем зерна цемента, поэтому наиболее рациональным соотношением диаметров зерен добавки и цемента будет примерно равно 1:10. Предложенное соотношение размеров частиц обусловлено непостоянством роли минеральной добавки в процессе структурообразования гетерогенной дисперсной системы в зависимости от соотношения энергий взаимодействия.

Минеральные механоактивированные добавки в большинстве случаев применяют для выравнивания гранулометрии и пустотности твердой фазы бетонного композита. Совместно с цементом минеральные компоненты располагаются в пространстве между заполнителями, делают структуру бетона более плотной, и к тому же уменьшается расход цемента. В работе [110], отмечена целесообразность замены в плотном бетоне портландцемента от 20 до 50 % минеральными тонкодисперсными добавками.

Увеличение удельной поверхности влияет на свойства минеральных добавок, воздействуя на структуру цементного камня, степень гидратации цемента, кристалличность  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и прочность [111]. В работе [112] авторами указывается, что оптимальная степень насыщения вяжущего тонкодисперсным наполнителем способствует снижению водопотребности получаемого многокомпонентного цемента и это при постоянстве

определенных реологических и адгезионных свойств цементного теста, при уменьшении усадочных деформаций и ползучести бетона.

Авторы отмечают [113, 114], эффективное влияние тонкодисперсных минеральных добавок в процессах гидратации обосновано тем, что им присуще свойство выполнять роль центров кристаллизации, то есть начальная скорость химического твердения ускоряется. Исследования [113], показали, что применение в качестве минеральной добавки 20% кремнеземистой пыли с удельной поверхностью  $1930 \text{ м}^2/\text{кг}$  и содержанием  $\text{SiO}_2$  до 95%, ускоряет гидратационные процессы портландцемента и шлакопортландцемента в начальные сроки твердения, хотя эта добавка является неактивным химически наполнителем. Высокодисперсные субмикроскопические частички пыли кремнезема являются подложками продуктов гидратации, при этом они будут центрами нуклеации и кристаллизации. Через сутки после затворения цементного теста на поверхности зерен тонкодисперсного кремнезема протекает хемосорбция  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  из жидкого насыщенного раствора, что мешает кристаллизации этtringита, а через несколько дней происходит пуццолановая реакция.

Использование в качестве минеральной добавки высокодисперсного песка [114] показало, что при увеличении удельной поверхности кварцевого песка и повышении степени наполнения системы выделение  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ускоряется. Объяснил этот процесс автор тем, что зерна песка служат основой для кристаллизации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  из поровой жидкой фазы.

Использование современных методов анализа [115] дало возможность изучить процессы гидратации многокомпонентных вяжущих в начальный период твердения, на основе тонкодисперсных добавок кварцевой муки и порошка из известняка. В результате исследования было установлено, что наблюдается ускоренная гидратация вяжущего, что связано с тем, что повышенная дозировка добавки способствует диссипации или выделению теплоты в системе.

Большинство исследователей отмечает, что механоактивация минеральных добавок благоприятно сказывается на их активности в цементных системах. Домол золы ТЭЦ способствует повышению удельной поверхности до  $400 - 600 \text{ м}^2/\text{кг}$ , разрушению агломератов зольных микросфер, что повлечет за собой обнажение активных поверхностей стекловидных глобулитов [116], в результате повышается активность золы в цементных системах.

Л. Опоски [117] исследовал цементное тесто с применением механоактивированного доменного гранулированного шлака. Было установлено, что в процессе измельчения уменьшается степень

полимеризации алюминатного и силикатного каркаса «шлакового стекла», и одновременно происходит перестройка кристаллической решетки, где некоторая часть ионов алюминия из тетраэдрической переходит в октаэдрическую связь, в результате контакты в системе ослабевают. «Квазикристаллические» минералы окерманит и геленит после сверхтонкого помола переходят в метастабильное рентгеноаморфное состояние, в результате чего повышается реакционная активность гранулированного шлака.

А.Г. Ольгинский [118] отметил, что пылевидные фракции от отходов камнедробления (глинистый сланец, гранит, известняк, песчаник) положительно влияют не только на прочностные характеристики бетона, но и на водо- и коррозионную стойкость, снижается водопоглощение и усадка бетона. Обосновал он это образованием более плотной структуры бетонного композита.

Отработанные формовочные смеси так же можно использовать как компонент композиционных вяжущих, так как они почти на 90 % состоят из кварцевых песков, и являются отходом литейного производства, а ежегодный рост этого вторичного продукта составляет примерно 20 миллионов тонн [118]. Кремнеземистую природу отработанных формовочных смесей можно объяснить технологией происхождения, так как они являются разовыми литейными формами в металлургической промышленности, в которых производится отливка металла. Так вот эти формы приготавливают из смеси кварцевых песков на 90 – 95 %, затворенных различными связующими: синтетическими смолами, жидким стеклом, глинистыми минералами. Для улучшения пластических свойств вводят добавки в определенных дозировках, таких как угольная крошка, древесная или каменная мука [119].

Отработанные формовочные смеси являются особо ценным материалом в технологии бесклнкерных вяжущих, так зерна кварцевого песка претерпевают существенные изменения в структуре, и в итоге становятся более активными. В процессе получения металла, сама разовая форма непосредственно находится в контакте с металлом на протяжении всего времени действия высоких температур. Стенки формы из кремнеземистой смеси при изменениях температурных нагрузок, совместно с металлом переходят из одного химического состояния в другое. Так при температуре 573 °С  $\alpha$ -модификация кварца переходит в  $\beta$ -модификацию, а при повышении температуры до 870 °С превращается в  $\rho$ -тридимит, который является более реакционной разновидностью кварца [119, 120].

Обработанные формовочные смеси нашли свое применение в производстве многокомпонентных вяжущих, в работах [121,122] показана

возможность синтеза, наполненного вяжущего на основе отработанных формовочных смесей. Экономия портландцементного клинкера, использованием 20% отработанных формовочных смесей позволила увеличить активность наполненного вяжущего на 22%, а повышение данной добавки до 30%, дало возможность получения активности равной контрольным образцам. Полученный эффект можно отнести к дополнительной механоактивации отработанных формовочных смесей в смесителях турбулентного типа, в результате которой, произошла освобождение зерен кварца от различных включений связующего.

Согласно результатам [123–126] при проведении рентгенофазового анализа, цементный камень из композиционных цементов с использованием отработанных формовочных смесей, показал присутствие большого количества низкоосновных гидросиликатов кальция, что подтверждает высокую активность исследуемой добавки. В работе [127] доказана эффективность отработанных формовочных смесей, используемых в качестве минеральной добавки к портландцементу. Механоактивация исследуемых смесей до удельной поверхности  $S_{уд} = 400 \text{ м}^2/\text{кг}$ , способствовала увеличению прочности композиционного вяжущего, что свидетельствует о значительной химической активности. Также авторами [126–128] была проведена интенсификация процесса помола доменного гранулированного шлака отработанными формовочными смесями, которые примешивались к шлаку в количестве 10% от массы портландцемента, результаты показали удельную поверхность  $420 \text{ м}^2/\text{кг}$  при использовании исследуемой добавки, и удельную поверхность  $270 \text{ м}^2/\text{кг}$  при помоле чистого шлака.

Если проводить анализ исследований по получению бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием кремнеземистых добавок, то можно отметить, что опыт в этой области невелик. Так по данным исследователей [129] результаты испытаний шлакощелочных вяжущих на основе измельченных кварцевых песков, в естественных условиях твердения, показали невысокую прочность. Но не изучены многие другие факторы, такие как тонкость помола минеральной добавки, кинетика набора прочности в более поздние сроки твердения.

Установлено [130–133], тонкодисперсная добавка маршалита в количестве 25–40% увеличивает предел прочности на растяжение, измельченный кварцит повышает огнеупорность, кварцевый песок после механоактивации улучшает свойства вяжущих щелочной активации, и выполняет роль активных центров для формирования новообразований. Отработанные формовочные смеси, как высоко абразивный материал, в небольшом количестве использовали для получения декоративных



шлакощелочных вяжущих [134].

Высокодисперсный микрокремнезем – кремнеземистая добавка техногенной природы, состоящая из ультрамелких частичек размером менее 0,2 мкм, обладающая повышенной растворимостью и гидравлической активностью [135–139].

Микрокремнезем, как пуццолановая добавка, связывает гидроксид кальция, образующуюся при гидратации силикатов кальция с водой, с формированием большого количества гидросиликатов кальция низкой основности, повышая адгезию с заполнителем [140,141].

В работе [139] установлено, что микрокремнезем влияет на щелочную среду цементного геля. Добавка повышает уровень кремнезема в порах геля, и в результате реакции пуццоланизации, происходит связывание щелочноземельных металлов. Водородный показатель pH среды теста из портландцемента составил 14, а добавка микрокремнезема в количестве 15% способствует снижению щелочности жидкой фазы до pH=12,5, за счет того, что высокодисперсный кремнезем, вступая в реакцию с щелочноземельными металлами, поглощает их. Доказано, что добавка 25% микрокремнезема практически полностью связывает гидроксид кальция в цементном камне [139]. Исследователи [142, 143] доказали, что микрокремнезем способствует повышению прочностных показателей и морозостойкости, в сравнении с контрольными образцами.

Кремнеземистые добавки необходимы для создания долговечных цементных бетонов. Как мы знаем в химическом составе портландцементного клинкера допускается содержание небольшого количества оксидов щелочных металлов до 1 %, перемещение которых к поверхности бетонного изделия и дальнейшая карбонизация, становится источником высолообразования. А если учитывать, что и в заполнителе содержится активный кремнезем в виде опала, и он способен к химическому взаимодействию с щелочами, блуждающими в теле бетона, это повлечет к постепенному разрушению, щелочной коррозии [144].

Установлено, что использование композиционных вяжущих на основе активных добавок, позволит повысить сульфатостойкость вяжущих, предотвратить щелочное разрушение бетона, устранить высолообразование, так как минеральный реакционный компонент, равномерно распределенный по объему цементного камня не дает скапливаться щелочам в зонах контакта. Это способствует снижению осмотического давления в контактной зоне, тем самым снижается риск возникновения щелочной коррозии. Таким образом, в композиционных цементах на основе активных минеральных добавок можно увеличить рекомендуемое количество щелочных металлов [145]. Так в работе

[146] подтверждается, что увеличение содержания щелочных оксидов до 2% в шлакопортландцементе не оказывает негативного влияния на долговечность бетона.

Реакционный алюминий, содержащийся в составе метаксаолина, является эффективной добавкой для получения композитов на щелочных вяжущих, в результате трещиностойкость повышается [147].

Шлакощелочные вяжущие с использованием до 10% активной добавки их тонкодисперсного трепела показали высокие результаты по прочности [148]. В качестве затворителя в данных композициях использовали водные растворы щелочных солей, при этом образцы подвергали пропариванию, что позволило увеличить прочность примерно в два раза.

Техногенные отходы в виде пыли, извлекаемой из электрофильтров вращающихся печей производства портландцементного клинкера, добавляли в композиционное известково–шлаковое вяжущее, в количестве 20% от массы цемента, в результате прочностные показатели повысились в 2,8 раза образцов 28 суточного возраста [149].

В работе [150] получены шлакощелочные вяжущие с использованием высокодисперсных порошков микрокремнезема с удельной поверхностью 550–600 м<sup>2</sup>/кг и доменного гранулированного шлака. В качестве щелочного активатора применяли соду и раствор едкого натрия. Проведенные исследования подтвердили, что кремнеземистая добавка в количестве 20% положительно влияет прочностные показатели, предел прочности на сжатие увеличился на 41%, предел прочности на изгиб на 46%. Полученные высокие результаты подтверждают эффективность данной кремнеземистой добавки, а если учесть и то, что исследуемая дисперсность микрокремнезема сравнительно не высокая, так как отходы производства ферросилиция достигают ультра дисперсность до 25000 м<sup>2</sup>/кг, и являются высокоактивными добавками бетона.

Исследования [151] посвящены получению бесклинкерных цементов с использованием гранулированного доменного шлака и добавок кремнеземистой природы. Автором приводятся теоретические основы разработки минерально–щелочных цементов низкой щелочности, в состав вяжущего входило 20–90% горных пород в тонкодисперсном состоянии и до 3% оксидов щелочных металлов. Были получены бетонные композиты с большим разрывом прочности 10–200 МПа, но необходимо отметить высокая прочность является результатом особенностей технологии, заключающейся в прессовании и тепловой обработке, состоящей из гидротермального запаривания и последующей сушке при температуре 105–110 °С.

Добавки карбонатного происхождения в тонкодисперсном состоянии,

используются в качестве микронаполнителя в бетон и для получения композиционных вяжущих. Использование карбонатной муки в количестве до 30%, позволяет помимо экономии портландцементного клинкера, положительно влиять на процессы структурообразования и свойства цементного камня [152].

Тонкодисперсная карбонатная мука способствует ускорению гидратационных процессов клинкерных минералов, объяснению этому служит повышение водотвердого отношения системы и скапливания продуктов растворения на поверхностях частичек наполнителя. Карбонатная добавка является эффективным компонентом модификации цементного камня и положительно влияет на строительно–технические характеристики [152].

Согласно данным [153] добавки карбонатной природы использовались при получении декоративных вяжущих. Разработана рецептура декоративного бетона, на основе бинарной добавки, полученной смешиванием 10% карбонатной муки и сульфата меди, в результате чего образуется искусственный камень, похожий внешне на природный малахит. Есть опыт получения шлакощелочного декоративного вяжущего за счет введения до 30% тонкодисперсной карбонатной муки, полученные образцы имели 100 % белизну, сравнительно введением сульфата бария.

По данным исследователей [154] получение шлакощелочных вяжущих, с добавкой до 30 % карбонатной муки, показало незначительную прочность и замедленные сроки схватывания. Особенно это отмечается при применении минеральной добавки мела в небольшом количестве до 6%, наблюдается увеличение сроков схватывания [155]. Разработанные [152] минерально–шлаковые вяжущие, в составе которых известняковая мука и затворитель из водорастворимых солей натрия и калия показали высокую прочность. Применение в качестве минеральной добавки доломитизированных известняков, которые в комплексе со шлаками затворяли щелочным раствором едкого натра способствовало повышению активности вяжущего.

Особую роль в разработке композиционных вяжущих и бескликерных цементов занимают алюмосиликатные добавки, которые более активнее карбонатных и кремнеземистых модификаторов, за исключением микрокремнезема. К добавкам алюмосиликатной природы относят все пуццолановые добавки, как природные, так и искусственные, каолиниты, бентониты, цеолиты, мергели, метакаолинит и др.

Алюмосиликатные добавки используют при получении композиционных вяжущих, при этом присутствует экономия портландцемента до 40%, отмечается снижение растворимости и основности образуемых кристаллогидратов. Исследуемые добавки, используемые для

наполнения вяжущих систем, за исключением доменных и электротермофосфорных шлаков, высококальциевые золы носят пуццолановый характер и самостоятельно твердеть неспособны [156]. Доменные гранулированные и электротермофосфорные шлаки после механоактивации характеризуются гидравлическими свойствами, гидратационные реакции сопровождаются появлением низкоосновных гидросиликатов кальция [157, 158].

В технологии бесклинкерных цементов, активированных щелочным раствором, использование алюмосиликатных добавок является перспективным ресурсом образования прочного цементного камня и имеет большие возможности применения:

- при значительной «беспорядочности» структуры может быть использован самостоятельным компонентом;

- обладая большими возможностями воздействовать на свойства и структуру наполненной системы из-за соответствующего химического и минералогического составов и высокой степени аморфизации, способны при затворении щелочным раствором образовывать прочные элементы матрицы.

В работе [159] исследователи классифицировали алюмосиликатные добавки на следующие группы:

- зола–унос, золошлаковые смеси, высококальциевые золы, эффузивные породы, состоящие на 40% из алюмосиликатной стекловидной фазы, способные активироваться при щелочном затворении. Стекловидная фаза зол представлена кварцем  $\alpha$  – модификации, муллитом, с присутствием оксида железа гематитом, а в эффузивных породах в виде кварца, полевых шпатов, гематита и небольшого количества глинистых примесей;

- глинистые минералы, состоящие из водных алюмосиликатов и полевошпатные породы, с присутствием щелочных металлов. Данная группа алюмосиликатных пород может быть использована, как готовый сырьевой ресурс для получения бесклинкерных цементов. К тому же термообработка водных и щелочных алюмосиликатов способствует образованию существенного количества стекловидной фазы, кристобалита и тридермита, активизирующихся щелочным раствором;

- вулканические, цеолитсодержащие породы, золы ТЭС относятся к группе щелочных, щелочноземельных гидроалюмосиликатов. Минералы этой группы характеризуются высоким содержанием химически активной кремнеземистой фазой, подобной по своим качествам геополимерным структурам. Кроме того, им присуще свойства и близкое строение к шлакам, поэтому их применение в качестве компонентов бесклинкерных вяжущих будет эффективным.

Согласно данным [160–164] исследователей алюмосиликатные добавки в виде зол–уноса подтвердили свою эффективность, при применении в комплексе с портландцементом, а также и с шлакопортландцементом.

Если придерживаться в соответствии с требованиями ГОСТ 31108–2003 «Цементы общестроительные. Технические условия» [67] содержание золы–уноса в цементе разновидности ЦЕМ II/A–3 ограничивается предельной концентрацией 6 – 20%.

Оптимальная степень наполнения вяжущей системы золой, по ГОСТ 31108–2003, регламентируется в пределах 6 – 20%, позволяет улучшить свойства бетона, особенно это проявляется в более поздние сроки твердения примерно через год. Тепловлажностная обработка золоцементных бетонов способствует появлению новообразований меньшей основности, к тому же наблюдается стойкость золоцементного камня против действия агрессивных сред; ну и, конечно, экономится дорогостоящий клинкер для получения портландцемента [164, 165, 166].

Группой ученых [167, 168] было получено наполненное вяжущее с добавлением более 50% золы ТЭС, за основу использовали портландцемент высоких марок. Полученное вяжущее, отличалось невысокой активностью, и была рассмотрена возможность применения, предлагаемого наполненного вяжущего в строительстве гидротехнических сооружений. Однако промышленного использования данные разработки не нашли, и связано это острым дефицитом в нашей стране высокоактивных цементов.

В работах [152, 169] утверждается, что прочностные показатели вяжущих и бетонов на основе золы, алюмосиликатной природы зависят от толщины диффузионного слоя золных микросфер, именно этот участок и задействован в химических процессах структурообразования. Поэтому показатели золных микросфер, такие как удельная поверхность, минеральный состав, содержание стекловидной фазы будут влиять на процессы формирования структуры и прочности золоцементного камня.

В ряде работ [170 – 175] доказана эффективность получения композиционных вяжущих на основе портландцемента и золы, так и бесклинкерных цементов, затворенных щелочами, механоактивация золы способствует увеличению ее реакционной способности, что положительно сказывается на свойствах композитов. Объяснить полученные результаты можно, учитывая положительное влияние золных микросфер на процессы формирования структуры цементного камня, здесь присутствует эффект мелких порошков, которые расширяют поровое пространство, для беспрепятственного осаждения в нем продуктов гидратации, кроме того происходит ускорение сроков твердения композита.

В работе [171] приводится обоснование научно–техническим основам широкомасштабного применения золошлаковой смеси, предлагается оптимизировать гранулометрический состав тонкодисперсных составляющих системы гидратационного твердения «цемент – зольные микросферы». Автор установил, что тонкодисперсные частички зольных микросфер в твердеющей золоцементной системе играют двойную роль: структурообразование и структурирование, обеспечивающее формирование стабильной макроструктуры «микробетон» и способствующее появлению упорядоченной микроструктуры в прилегающих участках к ее поверхностям. Доказано, что высокодисперсные частицы зольных микросфер обеспечивают образование довольно плотных упаковок, кроме того, отмечается снижение усадочных деформаций.

Использование золошлаковых смесей для получения шлакощелочных вяжущих и бетонов [172] показало различные результаты в зависимости от применяемого щелочного активатора. В рецептурах шлакощелочных вяжущих и бетонов с использованием золошлаковых смесей теплоэлектростанций, которые являются алюмосиликатной фазой, для контролирования модуля основности добавляли шлаки, образуемые отливкой металла в печах различных конструкций конверторных, доменных и ваграночных. Кроме шлаков в смесь вводили портландцементный клинкер в пределах от 10 до 30%. Результаты получились довольно высокие и отличались в зависимости от применяемого щелочного затворителя. Активация раствором кальцинированной соды показала прочность шлакощелочного бетона 66 МПа, использование гидроксида натрия 74 МПа, а при затворении жидкостекольным связующим метасиликатом натрия 91 МПа. Установлено, что золошлаковый компонент в составе шлакощелочного бетона играет комплексную роль и активной, и пластифицирующей добавки, к тому же улучшается поровое пространство и структура композита, при этом максимальные показатели были достигнуты при условии механоактивации золошлаковых смесей до удельной поверхности 400 – 450 м<sup>2</sup>/кг.

В работе [176] предлагаются вяжущие щелочной активации на основе золы–уноса, активация осуществлялась растворами содового плава или сульфатно–содовой смесью. Кроме того были приготовлены композиции золы–уноса с известью–кипелкой молотой или пушонкой, клинкерной пылью вращающихся печей, Полученные композиции затворяли раствором метасиликата натрия, прочность полученных вяжущих была в пределах до 40 МПа, а при активации солями щелочных металлов достигала до 50 МПа.

Исследователями [177] установлено, что возможно получение золощелочных бетонов, с использованием отвальных золошлаковых смесей с

модулем основности  $M_o = 0,3$ . Затворяя щелочным раствором из жидкостекольного связующего из микрокремнезема были получены высокие прочностные показатели – 55 МПа, такие свойства как водостойкость, морозостойкость и кислотостойкость также присутствовали в предлагаемых композициях. Изучение степени дисперсности золошлаков показало, что уменьшение остатка на сите №008 с 17 до 4% способствует повышению активности золощелочного вяжущего на 11,8–13,5%. В работах [178–182] золы и золошлаковые смеси исследуются в качестве компонентов геополимеров, и в этом направлении работают многие зарубежные школы, конечно, это можно обосновать большими объемами золошлаковых отходов в сравнении с шлаками различных производств.

Исследования влияния активных минеральных добавок на процессы гидратации и формирования структуры камня многокомпонентного цемента проводились на протяжении многих лет. Знание физико–химической сущности, происходящих процессов дает нам возможность управлять и регулировать ими, синтезировать новые материалы с заданными определенными характеристиками.

Таким образом, во всех проанализированных работах показано, что эффективность применения активных минеральных добавок в многокомпонентных вяжущих и бетонах не вызывает сомнений. В связи с этим вполне обоснованы попытки по разработке и совершенствованию новых вяжущих на основе применения высокоэффективных минеральных добавок. Регулируя количественное соотношение, химический и минералогический составы, общую поверхность этих компонентов можно получать качественный долговечный материал с новым уровнем технологических и эксплуатационных характеристик.

#### **1.4 Влияние активных центров поверхности на химическую активность минеральных добавок**

Бетон является полиструктурным материалом [183], в котором можно выделить два уровня, отличающиеся условиями образования и разрушения структур. На микроуровне характерна структурная неоднородность «цемент – минеральный наполнитель» и на макроуровне неоднородность типа «цементный камень – крупный наполнитель».

Минеральные добавки представляют собой тонкодисперсные частички произвольных размеров и формы, различной поверхностной активности, которые не создают в матрице собственных полей деформаций и напряжений, что способствует участию их в организации структуры вяжущего. Высокая общая удельная поверхность минеральных наполнителей влияет на свойства

на бетонной смеси и бетона [152].

Исследование гидратационных процессов клинкерных минералов по отдельности и портландцемента в целом установило, что тонкоизмельчённые минеральные добавки примерно в 1,5 – 2 раза интенсифицируют процесс и увеличивается объём образующихся кристаллогидратов. Полученный эффект от применения наполнителей можно объяснить повышенной энергией на поверхности твёрдого тела, которая израсходуется на формирование термодинамически стабильного состояния за счёт появления хемосорбции и впоследствии получения зародышей кристаллогидратов [184].

Влияние порообразующих минералов добавок на процессы структурообразования проявляется в ускоренном формировании гелеобразных продуктов различного состава или в образовании специфичных образований типа гидрокарбоалюмината кальция и других.

В работе [185] установлено, что применение микронаполнителей способствует повышению прочности бетона в несколько раз при постоянном водоцементном отношении. Объяснению этому служит то, что наиболее мелкие частички минерального компонента, близки по размеру к коллоидным, и располагаются они в пространстве между зёрнами портландцемента или около них, содействуют они образованию новых центров кристаллизации, интенсифицируют процессы формирования структуры и повышают физико–механические свойства цементного камня и бетона.

Авторы работы [186] объясняют эффект повышения прочностных показателей бетонов введением в их состав тонкодисперсных порошков коллоидных размеров, которые являются активными центрами кристаллизации в контактной зоне цемента. Есть предположение, что при оптимальном содержании частиц минерального компонента в водно–цементной матрице возникают условия для рационального отношения процессов появления зародышей кристаллов и их развития, что приводит к образованию мелкокристаллической структуры цементного камня с уменьшенным напряжением переплетения кристаллогидратов. Начальные конденсационные эпитаксиальные связи между кристаллогидратами и частицами реакционно–активных минеральных добавок в результате химического взаимодействия переходят в валентные и образуются наиболее прочные соединения.

Тонкодисперсные добавки – разбавители, к примеру кремнеземистые породы, в обычных условиях не взаимодействуют с минералами цемента, однако в некоторых случаях эти добавки имеют возможность проявлять реакционную активность. В работе [187] автором установлено, что добавки–разбавители располагаются в прослойках и порах между частичками цемента



тем самым повышая прочность цементного камня. Параллельно этому тонкодисперсные добавки повышают морозостойкость, объяснению этому служит содержание в цементном камне и бетоне непрореагировавшего объема цементных частиц, клинкерного фонда, который гарантирует самозалечивание дефектов. К тому же такие добавки являются регуляторами прочностных показателей бетона, способствуют более углубленному процессу гидратации цемента, позволяют ускорять структурообразование и трещиностойкость бетона.

Свойства тонкодисперсных добавок для получения многокомпонентных вяжущих определяются состоянием их поверхности [188]. Поверхность твердых тел на молекулярном уровне является одним из главных факторов кристаллической структуры. Гиббс [190, 192] установил, что поверхность контакта фаз определяется минимальным по толщине слоем, которому присуще характерные границы фаз состав и термодинамические условия.

Габер и Ленгмюр в 1914 году отметили, что поверхность твердых тел обладает «остаточной валентностью», являющейся причиной адсорбции инородных атомов или молекул на поверхности [188].

В работах [189–194] исследовалась природа активных центров кристаллизации на поверхности кварцевого песка. Установлено, наличие на поверхности кремнезема ОН–групп, которые и являются центрами адсорбции молекул воды и многих органических молекул, имеющих полярные группы.

В монографии Айлера [188] детально исследована структура ОН–групп поверхности кремнезема, процессы дегидратации, регидратации и адсорбции ее механизмы. Схематические изображения возможных видов ОН–групп на поверхности кварца приведены на рисунке 1.4.

Атомы кремния на поверхности аморфного кремнезема характеризуются расположением атомов в неправильном геометрическом порядке, поэтому ОН–группы, присоединенные к атомам кремния, расположены на разных расстояниях друг от друга. Атомы кремния на поверхности кристаллического кремнезема отличаются правильным расположением атомов, следовательно, и ОН–группы также упорядочены [188].

Авторы [189, 191, 194] изучили концентрацию ОН–групп на поверхности кварца. Было установлено, что на гладкой, плотной и термически стабильной поверхности аморфного кремнезема образуется 4–5 SiOH – групп/нм<sup>2</sup>. В работах [189, 195] проанализирован объемный материал по изучению химического состава, строения и свойств поверхности полупроводников и диэлектриков. Изучена природа активных центров поверхности твердых фаз, условия, воздействующие на их активность,

значение этих центров кристаллизации на протекание адсорбционных процессов.

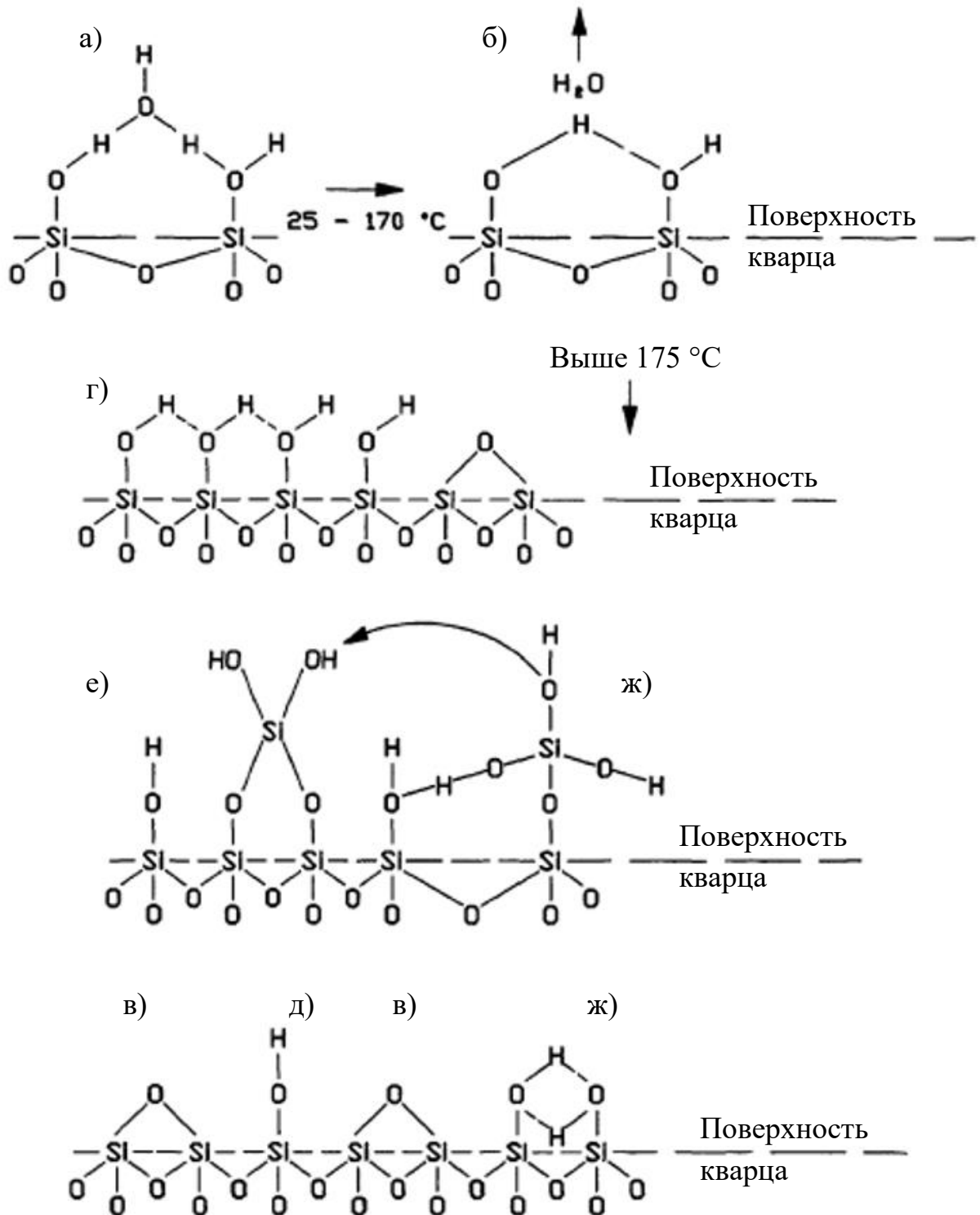


Рисунок 1.4 – Схематическое изображение возможных видов OH-групп на поверхности кварца (по Айлеру): а) смежные, расположенные рядом, гидратированные; б) смежные, безводные; в) силоксановые, дегидратированные; г) гидроксильная поверхность; д) одиночная (свободная) гидроксильная группа; е) парные гидроксильные группы; ж) смежные, взаимно связанные водородными связями

Поверхность минеральных добавок имеет кислотные и основные центры – Льюиса и Бренстеда. Наличие этих центров и обязательно воды определяет химическую активность материала, повышает стойкость цементного камня в процессах коррозии, в электрохимических процессах, включая процессы переноса электрона на поверхности, в фотоэлектро– и фотохимических процессах и т.д.

Кислотный центр Льюиса является акцептором электронной пары, а основной центр Льюиса донором электронной пары. Кислотный центр Бренстеда имеет тенденцию отдавать протон, а основной центры Бренстеда выступают в качестве его акцепторов.

Поверхность минеральной добавки в тонкодисперсном состоянии 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 [196].

Способность поверхности кремнезема обладает протонодонорной активностью и зависит в основном от рН среды, если среда кислая  $\text{pH} < 7$  активные протоногенные центры проявляются в небольшом количестве. Если среда имеет  $\text{pH} \geq 7$  возрастает количество активных центров ОН–групп к катионному обмену, особенно это свойство наблюдается в щелочной среде, которая для некоторых его разновидностей достигает нескольких мг–экв. на 1 г образца [197].

Авторами работ [198, 199] установлено, что обменные качества кремнеземистых добавок определяются особенностями электронных связей силоксановой группы, и притяжение катионов с поверхностью кремнезема зависит не только от электростатических сил, но и от характера распределения электронов в поверхностных слоях  $\text{Si} - \text{O}^- - \text{Me}^{n+}$  между атомами кремния и ионами металла.

Поверхность кремнезема покрыта ОН–группами есть различные мнения по поводу адсорбционных процессов на ней, одни отмечают истинный ионнообмен протона гидроксоповерхности на катион [200], другие установили двойную сорбцию после сорбирования потенциал определяющих ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  [201].

В результате катионного обмена происходит нейтрализация отрицательно–заряженного аниона, образующегося при распаде соединений  $\equiv \text{Si} - \text{O}^- - \text{Si} \equiv$  ОН–группами.

По результатам работы [202] сорбирование катионов осуществляется по схеме, представленной на рисунке 1.5:

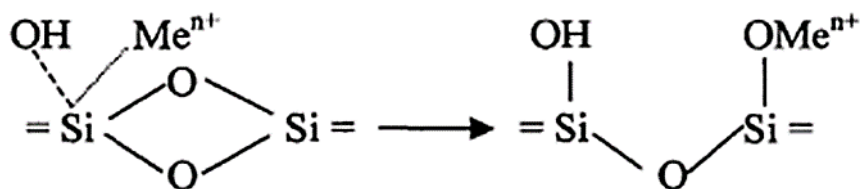


Рисунок 1.5 – Схема сорбирования катионов

Авторы [203, 204] утверждают, что адсорбция гидратированными поверхностями оксидов вызвана появлением водородных связей между адсорбированными молекулами и OH – группами поверхности [203–205].

Ленгмюр выдвинул теорию, явившуюся фундаментальной в учении об адсорбции, в которой ненасыщенный слой он рассматривал как двухмерный газ, молекулы которого образуют двухмерную пленку –жидкость. При наступлении предельного насыщения адсорбционного слоя он приобретает вид частокола толщиной равной длине адсорбированной молекуле. Адсорбционные центры имеют разную энергию, молекулы могут взаимодействовать между собой и на один адсорбционный центр может приходиться несколько молекул (рисунок 1.6).

Данная теория мономолекулярного слоя адсорбции [206] основана на следующих гипотезах:

- адсорбция является локализованной (происходит на адсорбционных центрах);

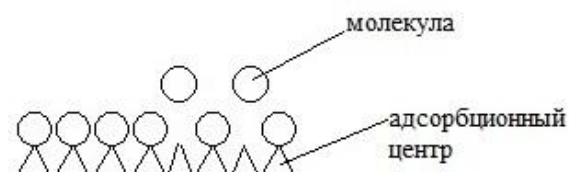


Рисунок 1.6 – Адсорбционный центр и взаимодействие молекул между собой

- адсорбция происходит не на всей поверхности адсорбента, а на активных центрах, которыми являются выступы либо впадины на поверхности адсорбента. Активные центры считаются независимыми (т.е. один активный центр не влияет на адсорбционную способность других), и тождественными;

- каждый активный центр способен взаимодействовать только с одной молекулой адсорбата, в результате на поверхности может образоваться только один слой адсорбированных молекул;

- процесс адсорбции находится в динамическом равновесии с процессом десорбции.

Авторы [189], провели аналитический обзор исследований по адсорбции и катализу, в результате установили, что электроно–акцепторные и электроно–донорные центры зависят не от регулярных атомов решетки, а от дефектов. Отмечено, что на поверхности присутствуют дефекты различных типов: атомные, электронные, дислокации, границы зёрен, примесные дефекты, структуры сдвига [207].

Согласно [207] на поверхности присутствуют дефекты различных типов:

- биографической природы (результат обработки и формирования поверхности);
- тепловой природы (вакансии, выброшенные на поверхность атомы и ионы);
- результат хемосорбции.

Тепловые дефекты с увеличением температуры растут, а биографические дефекты не изменяются в зависимости от температуры. Концентрация дефектов на поверхности растет с увеличением удельной поверхности, что способствует повышению активности тонких фракций порошков.

Существует мнение [208], что на поверхности кремнезема обнаружено наличие частично дегидратированных ион–радикалов  $\equiv\text{Si}^+$  и  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ , которые и являются активными центрами кристаллизации.

Центры адсорбции обнаружены на примесях бора [209], на центрах кристаллизации составом  $\text{Si}_2\text{O}_2$  ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ) [208], на силоксановых мостиках [210], на кислородных центрах поверхности кремнезема в модификациях  $\text{O}_1^-$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_3^-$  [211].

В работах [212, 213] авторы изучали природные дисперсные породы слоистой структуры и отметили высокую ионообменную способность поверхности, которая обусловлена нестехиометричностью и изоморфностью вакансий катионов в октаэдрической и тетраэдрической сетках решетки, способных поставлять отрицательные заряды, локализованные на базальных поверхностях элементарных слоев; избытком отрицательных зарядов на поверхностях кристаллов; поверхностными гидроксогруппами кислого  $\equiv\text{SiOH}$  и основного  $\equiv\text{Al}(\text{OH})$  характера.

Взаимодействие тонкодисперсных минеральных добавок с водой начинается с адсорбционных процессов, в которых участвует не полная поверхность порошка, а только ее активные центры кристаллизации, представленные в виде дефектов различной природы. Участки дефектов адсорбируют молекулы или ионы, тем самым способствуют появлению локальных уровней в этих зонах, в результате адсорбционные процессы по

донорно–акцепторному механизму [189] приводят к модифицированию поверхности. Ионы водорода ( $H^+$ ) и вещества, являющиеся акцепторами электронов, повышают активность поверхности, а доноры электронов наоборот подавляют ее активность. В [207] определенные химические вещества гасят гидравлическую активность  $C_3S$ .

Авторами [214, 215] проведены исследования особенностей электронного строения силоксановых связей с учетом донорно–акцепторного характера ионнообменных катионов. В результате перераспределения электронной плотности поверхность кремнезёма, в водородной или алюминиевой электроакцепторной форме будет притягивать ионы электронодонорные, с малым потенциалом ионизации.

Поверхность зерен каракумского кварцевого песка исследовалась авторами [216, 217], которые установили, что кислотно–основные центры кристаллизации сформированы слоями алюмосиликатных соединений, что повышает активность поверхности, а в результате её взаимодействия с другими веществами появляются продукты кислотно–основного взаимодействия. Необходимо отметить наличие первичных и вторичных активных центров в алюмосиликатных минералах. К первым можно отнести дитригональные ячейки атома кислорода, гидроксогруппы базальных поверхностей, ионнообменные катионы, координационно–ненасыщенные ионы  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  и ионы с несбалансированной валентностью на боковых сколах. Ко вторым прочно связанные центры с ионами молекулы воды, приобретающими ярко выраженные кислотные свойства вследствие, например, разрыхления  $OH^-$  связей в поле катиона. присутствие примесей алюминия на поверхности диоксида кремния делает похожими его свойства со свойствами алюмосиликатов.

Таким образом, реакционная способность тонкодисперсных минеральных порошков зависит от состояния его поверхности и наличия центров Бренстеда, которые ускоряют расщепление силикатной и алюмосиликатной составляющих цементных минералов, участвующих в реакциях ионнообмена, и приводят к стабильности продуктов гидратации, а также способствуют процессам межзернового контактообразования.

### **1.5 Роль щелочного активатора в формировании структуры и свойств бесклинкерных вяжущих**

Высокая растворимость щелочных соединений сдерживала их использование в производстве гидравлических вяжущих и в большинстве случаев их применяли только в роли активаторов, катализаторов твердения, к тому же было мнение, что данные вещества не вступают в реакции с

минералами вяжущих при формировании структуры камня, а остаются в виде щелочей.

Авторы [218] применяли щелочь калия в методике определения активности шлаков, которая заключалась в приготовлении образцов из тонкодисперсных шлаков, затворенных раствором КОН, при этом твердели балочки в безвоздушном пространстве. Протекание процессов структурообразования объясняли тем, что гидроксид калия вытесняет образовавшийся слой кремнекислоты с поверхности шлака, высвобождая тем самым зону проникновения воды вглубь зерен и ускоряя процесс гидратации тонкодисперсного шлака.

В работе [219] приводятся первые попытки активации доменных гранулированных шлаков слабым раствором гидроксида натрия, смесью воздушной извести и карбоната натрия, обеспечивая при этом условия твердения исключительно без доступа углекислоты и влаги [219].

Исследователи [53], получили композиты с прочностью до 22 МПа, в составе бетона использовались шлаки, различных условий охлаждения, как гранулированные, так и отвальные, подвергнутые мокрому помолу на бегунах, затворенные силикат натриевым стеклом или смесью гидроксидов кальция и натрия. Полученная шлаковая смесь, щелочно-щелочноземельного затворения носила название «пробужденный» раствор или бетон, активация осуществлялась гидроксидом кальция.

Активатор твердения в виде силикат-глыбы пробуждал шлаковый компонент, который использовался в различных комбинациях, в результате получен бесклинкерный цемент с активностью до 30 МПа [220]. Активация смеси крупного и мелкого заполнителя и тонкоизмельченного гранулированного шлака раствором едкого натра 7,5 % концентрации в работе [221] были получены бетоны прочностью на сжатие до 45 МПа. Процесс структурообразования ученые объясняют тем, что на начальной стадии щелочи способствуют распаду алюмосиликатных составляющих на  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  и  $(\text{AlO}_4)^{5-}$ , растворы представлены обводненными тетраэдрами и ионами  $\text{Ca}(\text{OH})^{2+}$ ; далее происходит образование гидросиликатов и гидроалюминатов. Исследователи [53, 222] утверждают, гидроксид натрия носит характер катализатора отверждения, а гидроксид кальция принимает участие в твердении.

Глуховской В.Д [3, 4, 31] установил гидравлические свойства высоко растворимых щелочных соединений металлов первой группы периодической системы Д.М. Менделеева: Li, Na, K, Rb и Cs, которые выполняют комплексную роль как активатора, так и участника формирования структуры цементного камня, образуя водостойкие гидроалюмосиликатные

новообразования щелочи.

В работах [223–225] установлена меньшая растворимость продуктов гидратации вяжущего щелочной активации, по сравнению с новообразованиями минералов портландцемента. Подтверждению этому служит повышенное количество ковалентных более сильных связей Si–O–Si, Si–O–Al и снижение ионных значительно ослабленных связей типа Ca–O–Si. Все это улучшает эксплуатационные показатели бетона. Анализ результатов таблицы 1.4 показывает эффективность различных цементов, при этом традиционный портландцемент является наиболее уязвимым в условиях агрессивных сред и долгой эксплуатации.

Помимо соединений щелочных металлов в качестве активаторов возможно использовать кальцинированную соду и вторичные продукты различных производств. К примеру, побочный продукт производства капролактама – содощелочной плав, сода, получаемая при переработке нефелинов и сиенитов в оксид алюминия, техногенные щелочесодержащие отходы фенольных производств, плавленная смесь гидроксидов натрия и калия.

Таблица 1.4 – Эксплуатационные показатели цементов

Вид цемента	Начальная прочность	Долговечность	Химическая стойкость
Портландцемент	++	++	+
Композиционный цемент	+	+++	++
Высокоалюминатный цемент	+++	+++	+++
Сульфатостойкий цемент	+++	++	+++

Примечание: + низкая; ++ средняя; +++ высокая.

Растворимые щелочные растворы жидкого стекла способны омоличивать зерна наполнителей и заполнителей в прочные конгломераты. Химическая формула жидкого стекла может быть представлена  $R_2O-nSiO_2$ , где R – щелочной металл; n – силикатный модуль стекла,  $n = SiO_2 / R_2O$ .

Из большого количества щелочных силикатов можно выделить наиболее часто применяемые в строительстве:

- ортосиликат натрия  $2Na_2O \cdot SiO_2$  или  $Na_4SiO_4$ ;
- ортосиликат калия  $2K_2O \cdot SiO_2$  или  $K_4SiO_4$ ;
- метасиликат натрия  $Na_2O \cdot SiO_2$  или  $Na_2SiO_3$ ;
- метасиликат калия  $K_2O \cdot SiO_2$  или  $K_2SiO_3$ ;



- дисиликат натрия  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  или  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ;
- дисиликат калия  $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  или  $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .

Основными характеристиками жидкостекольного связующего являются силикатный модуль, присутствие в системе оксидов алюминия, железа, кальция, магния, структурная вязкость и плотность раствора. Жидкие стекла способны к коагулироваться и характеризуются водородным показателем,  $\text{pH} = 10\text{--}13$ , наличием адгезионных и когезионных свойств, высокой химической стойкостью, способностью увеличиваться в объеме при действии высоких температур, доступностью сырьевых материалов [225].

Товарное жидкое стекло на промышленном уровне получают автоклавным способом, приготавливается силикат–глыба при температуре  $1200\text{--}1400\text{ }^\circ\text{C}$ , из смеси чистых кварцевых песков, карбонатов и солей щелочных металлов, с последующим растворением насыщенным водяным паром под давлением  $0,6\text{--}0,8\text{ МПа}$ .

Существует более простой способ получения жидкостекольного вяжущего, заключающийся в непосредственном растворении кремнеземистых аморфных компонентов (опоки, трепела, диатомита, микрокремнезема) в растворе едких щелочей при температуре  $95\text{--}105\text{ }^\circ\text{C}$ . Второй способ отличается присутствием нерастворимого осадка кремнекислоты, что негативно скажется на промышленном производстве силикат натрия, но данный осадок является довольно ценным компонентом в технологии вяжущих щелочной активации, способствующим улучшению физико–химических свойств цементного камня.

К тому же гидротермальный способ сопряжен с меньшими технологическими и энергетическими затратами на производство, и является более перспективным в области получения щелочных затворителей в качестве компонента вяжущих щелочной активации [147].

Свойства жидкостекольных композитов исследовались рядом ученых [226 – 229], и результаты их были довольно противоречивыми. Некоторые считали жидкое щелочное стекло лиофильной коллоидной, гетерогенной неравновесной системой, но есть мнение, что это истинный равновесный раствор высокомолекулярных веществ, обладающих характеристиками коллоидного геля.

В работах [230 – 232] исследовалась плотность, сжимаемость, структурная вязкость и электропроводность растворимых жидких силикатов натрия, полученных гидротермальным способом и отличающихся концентрацией и силикатным модулем. Было доказано, что данные растворы являются истинными и имеют полимерные составляющие в виде кремнекислородных анионов и катионов щелочных металлов [232].

В работе [233] установлено, что силикаты натрия являются полимерными растворами, с кремнекислородными анионами с разной степенью полимеризации, которая зависит от их молекулярного массового распределения в системе. Эта точка зрения подтверждается и в работах [234–236], щелочные растворы силикатов представлены равновесной системой олигомерных и мономерных кремнекислородных анионов бициклической структуры.

Автор [228] использует в качестве щелочного активатора суспензию в виде нерастворимого остатка, получаемую гидротермальным выщелачиванием опаловых кремнеземистых пород при атмосферном давлении. Используется все полученное стекло, не отделяется раствор центрифугированием и фильтрованием, при этом стоимость такого раствора жидкого стекла намного дешевле автоклавного традиционного. Получена прочность пресованных шлакощелочных бетонов с пределом прочности при сжатии 88 МПа, истираемость довольно невысокая 0,41 г/см<sup>2</sup>, к тому образцы отличаются повышенной жаростойкостью. Анализ исследований по получению вяжущих щелочного затворения показал, что растворы стекол природного и техногенного алюмосиликатного происхождения, оказались лучшими активаторами тонкодисперсных гранулированных шлаков, содержащими кальций. Прочность таких бетонов составляла 100 МПа, к тому отмечается улучшение эксплуатационных свойств.

Установлено [237], что вяжущие с применением солей щелочных металлов, содержащихся в таких пороодообразующих минералах, как полевые шпаты, при затворении водой со временем начинают твердеть, как в естественных, так и в тепловлажностных условиях, но прочностные показатели таких образцов незначительны всего лишь 2–5 МПа. В связи с этим в дальнейших исследованиях использовались синтезированные щелочные растворы, которые по своей природе близки к нефелиновым, полевошпатным и глинистым минералам (таблица 1.5).

Таблица 1.5 – Химический состав искусственных щелочных растворов

Щелочной раствор	Содержание компонентов, %		
	R <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
Альбитовый	12	20	68
Ортоклазный	18	17	65
Жадеитовый	19	31	50
Нефелиновый	21	35	44

Результаты исследований [238] подтверждающие зависимость прочности щелочных композитов от различных факторов: вида тепловлажностной

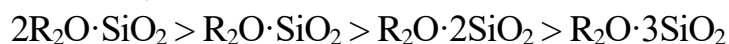
обработки, щелочного активатора, химического состава представлены в таблице 1.6.

Таблица 1.6 – Свойства щелочных композитов на искусственных растворах

Щелочной раствор	Условия твердения	Предел прочности при сжатии, МПа, при введении щелочного активатора, г				
		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaOH		Na <sub>2</sub> O·SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O·2SiO <sub>2</sub>
		5,2	3,9	10	5,9	10,1
Альбитовый	пропаривание	4	31,5	68	70	77
	запаривание	31	50	72	90	99
Ортоклазный	пропаривание	2	28	37,5	63	69,3
	запаривание	44	44	72	90	99
Жадеитовый	пропаривание	80	100	57,5	103	113
	запаривание	42,5	45	57,5	100	100
Нефелиновый	пропаривание	75	107	84	160	136
	запаривание	83	100	86	160	127

Необходимо отметить, что набор и прирост прочности бесклинкерных цементов обусловлены именно щелочными соединениями металлов разной основности, затворяя этими растворами дисперсные порошки силикатной и алюмосиликатной природы мы получаем бетоны, твердеющие в воде и естественных условиях [239]. При этом исследование петрографического состава продуктов взаимодействия компонентов вяжущих, показало присутствие алюмосиликатов натрия, что и способствовало наращиванию прочности и приобретению водостойкости [240].

Изучая свойства вяжущих щелочной активации, которые можно представить следующей системой щелочных и щелочно-земельных оксидов к силикатам  $R_2O:RO:R_2O_3:SiO_2$ , нужно отметить, что гидравличность данной системы повысится с увеличением основности щелочного затворителя. Установлено [240], что с увеличением силикатного модуля растворимого силикатнатриевого стекла гидравлические свойства вяжущих снижаются:



Доказано отсутствие гидравлических свойств у композитов на жидком стекле с силикатным модулем  $SiO_2/R_2O > 3,5$ , объяснению этому служит снижение щелочности среды, и поэтому для получения качественных композиций щелочной активации, необходимо применять низкомолекулярные силикатнатриевые стекла различной концентрации [240].

В работах [239–241] приводятся результаты исследования композитов

высокой прочности с использованием в качестве щелочного затворителя силикатнатриевых стекол низкого силикатного модуля. В таблице 1.7 приводятся прочностные характеристики бетонов (состав 1:3), отличающиеся заполнителем и щелочным активатором. Исследуемые композиты подвергались тепловлажностной обработке по следующему режиму 3+6+2 ч [241].

Таблица 1.7 – Свойства композитов щелочной активации

Вид щелочного активатора	Предел прочности при сжатии, МПа	
	супесь	лёсс
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	108,0	97,3
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,6\text{SiO}_2$	96,5	89,1
NaOH	62,6	56,2
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	57,4	50,6

Влияние условий и продолжительности твердения щелочных композитов [241] проводилось на композициях с использованием гранулированного шлака 550 кг, кварцевого песка 500 кг и щебня 1150 кг, результаты исследований приводятся в таблице 1.8.

Таблица 1.8 – Кинетика набора прочности шлакощелочного бетона

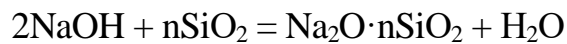
Щелочной активатор	Предел прочности при сжатии, МПа на сутки								
	после ТВО			в воде			нормальные условия		
	28	90	180	28	90	180	28	90	180
$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	113	118	121	88	103	105	86	95	102
$\text{Na}_2 \cdot \text{SiO}_3$	116	124	129	104	105	113	98	104	105
Содощелочной плав	83	86	91	89	90	100	74	92	91
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	77	80	82	71	84	89	66	76	81

Анализируя результаты [241] следует отметить, что жидкостекольные низкомолекулярные вяжущие показали довольно высокие показатели прочности, при этом продолжительность твердения не существенно влияет на кинетику набора прочности. Но необходимо учитывать, что производство жидкостекольного связующего – это достаточно энергозатратное производство, и требует чистых кварцевых песков с повышенным содержанием кремнезема, в итоге дорожает

себестоимость конечного продукта.

В нашей стране строительная индустрия выпускает товарные растворимые жидкие стёкла с высоким силикатным модулем 3,0 – 4,0. Для производства более активных жидкостекольных связующих возможно разбавление раствором едкого натра, при этом плотность составит 1150 – 1250 кг/м<sup>3</sup>, к тому же это повлечет за собой удешевление щелочного активатора и бесклинкерного на основе шлакощелочного и алюмосиликатного вяжущего бетона [237].

Мокрый способ получения жидкостекольного связующего, позволяет избежать процесс производства силикат–глыбы в стекловарочных печах и дальнейшее ее растворение водяным паром в автоклаве при давлении 0,5–0,6 МПа и температуре +150 °С. Данный способ основан на диспергировании кремнеземсодержащих компонентов в сильно концентрированном растворе щелочи, в процессе нагрева при температуре 95–100 °С, давление атмосферное:



В работах [239, 240] получено силикат натриевого вяжущее в автоклаве при диспергировании в растворе щелочи инфузорита, трепела, опоки и сиштофа. При получении силикат натриевого стекла из опала, отмечается [239] снижение результатов, объяснению служит присутствие глинистых частиц, вызывающих образование нерастворимого осадка.

Исследования [228] показали, что возможен способ производства жидкостекольного связующего из опала, и заключается он непосредственном выщелачивании опала в растворе едкого натра в безавтоклавных условиях, при атмосферном давлении и температурах 90–95°С в течение нескольких часов. Предложенная учеными технология позволила уменьшить попадание в состав силикат натрия ненужных примесей до возможного предела, и в итоге повышается устойчивость жидкостекольного связующего к застудневанию, но присутствие нерастворимого осадка, присущего опалу сохраняется. Для ликвидации этой суспензии из глинистых примесей предлагалось центрифугировать щелочной раствор в лабораторных условиях в течение 15 минут [228].

Таким образом, анализ исследований по получению вяжущих щелочного затворения показал, что 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, и это однозначно свидетельствует об актуальности выбранного направления исследований.

### Выводы по 1 главе

1. Проведенный аналитический обзор современной научно–технической, нормативной, методической литературы, затрагивающей исследуемую научно–техническую проблему, подтвердил перспективность и актуальность предлагаемого направления исследований, так как ресурсо– и энергозатратный портландцемент можно отнести к категории вредных производств по количеству выбросов в окружающую среду, по масштабам используемого невоспроизводимого минерального природного ресурса.

2. Изучены теоретические основы получения и применения в строительстве бесклинкерных вяжущих щелочной активации, которые позволяют полагать, что процессы формирования исследуемых минеральных образований по условиям образования схожи с процессами, наблюдаемыми при гидратационном твердении строительных материалов, а синтезированные щелочные вяжущие показали высокие прочностные показатели, предел прочности при сжатии находился в широких пределах от 50 до 110 МПа.

3. Установлена эффективность получения бесклинкерных шлакощелочных вяжущих и бетонов на их основе, так как существующие разработки подтверждаются высокими прочностными характеристиками, улучшенными эксплуатационными и структурными параметрами, что позволит использовать их в различных сферах строительства.

4. Исследовано влияние активных минеральных добавок и их энергетических потенциал поверхности на процессы гидратации и формирования структуры цементного камня, так как использование их дает возможность управлять и регулировать свойствами, синтезировать новые материалы с заданными определенными характеристиками.

5. Обоснована разработка менее энерго– и ресурсозатратного щелочного активатора, так как это позволит снизить себестоимость бесклинкерных композитов щелочного затворения, учитывая, что многие регионы страны обладают соответствующим природным потенциалом, а проблемы ресурсо– и энергосбережения в последние десятилетия вызывают необходимость восполнения разработок в области эффективных бесклинкерных цементов.

## ГЛАВА 2. ОБОСНОВАНИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О СТРОИТЕЛЬНЫХ ИСКУССТВЕННЫХ КОМПОЗИТАХ КАК ОБЪЕКТАХ УПРАВЛЕНИЯ

### 2.1 Изучение научно–технической базы применения бесклинкерных цементов и композитов на их основе

Проблемы широкомасштабного развития и внедрения производства строительных бесклинкерных композитов на основе БЦЩА существуют до настоящего времени, что обусловлено крайне ограниченной научно–технической и нормативной базой. Известно, еще во второй половине прошлого века, это направление интенсивно развилось, и успешно прошло экспериментальное и промышленное внедрения, шлакощелочные бетоны прошли промышленное применение. Построенные в г. Липецке монолитные двадцатипятиэтажные жилые дома из шлакощелочных бетонов на основе доменных гранулированных шлаков щелочного затворения, по настоящее время сохраняют свою эксплуатационную надежность и эстетический вид.

Разработанные НИИЖБ СССР рекомендации на изготовление шлакощелочных бетонов [242] предлагают применение данных материалов для производства как сборных бетонных и железобетонных изделий с применением тепловлажностной обработки, так и для строительства монолитных зданий и сооружений (таблица 2.1). Проектирование шлакощелочных бетонов, работающих в агрессивных средах, необходимо придерживаться «Рекомендаций по применению бетонов на шлакощелочном вяжущем в сульфатных, хлоридных и магнезиальных средах» [242].

Все применяемые сырьевые материалы должны строго соответствовать требованиям, предъявляемым в ГОСТ или в соответствующей нормативно–технической документации. Особое внимание уделяется щелочным компонентом, так как именно им отводится роль активатора, выполняющего функции основного вяжущего.

Обязательным условием при использовании в качестве щелочного затворителя из отходов промышленности является определение ионов – хлоридов, и при наличии их следить за состоянием коррозионной стойкости стальной арматуры в бетоне.

Важным моментом, является и то, что, что крупный и мелкий заполнитель, требования к которым в традиционных бетонах довольно жесткие, в бетонах щелочного затворения содержание глинистых, пылевидных и илистых частиц может быть увеличено до 25%, что позволит применять и некондиционные мелкие пески, и облегчить работу дробильно–сортировочных установок.

Таблица 2.1 – Рекомендуемый вид и дозировка щелочных растворов

Наименование щелочного раствора	Нормативный документ	Дозировка щелочного раствора, % от массы шлака	Концентрация щелочного раствора, %
Сода кальцинированная (синтетическая)	ГОСТ 5100–85	7–8	18–22
Сода техническая из нефелинового шлама	ГОСТ 10689–75	7–8	18–22
Плав соды из отходов капролактама	ТУ 113–03–479–82	7–8	18–22
Силикат натрия	ГОСТ 13078–81	5–7	18–30
Натр кремнекислый	ТУ 6–09–5337–87	5–7	18–30
Натрий едкий	ГОСТ 55064–2012	5–7	18–30
Каустик из металлического натрия	ТУ 6–03–23–02–76	5–7	22–28
Сплав щелочей	ТУ 6–18–45–77	5–7	18–22

Использование реакционно–активных заполнителей, имеющих в своем составе аморфные модификации кремнезема не допустимо, без обоснования целесообразности применения таких материалов. Влажность заполнителей должна быть минимальной, и поэтому рекомендуется хранить инертный материал в складах закрытого типа.

Существующий государственный стандарт Украины, ДСТУ Б В.2.7–24–95 «Строительные материалы. Вяжущее шлакощелочное. Технические условия» [243], является нормативным документом на получение шлакощелочных гидравлический вяжущих, которое впоследствии необходимо для производства бетонов по ГОСТ 10178. Данный документ указывает на то, что шлакощелочное вяжущее должно быть подготовлено строго в соответствии с техническими регламентами, утвержденными на предприятиях. А применяемые материалы должны соответствовать требованиям предусмотренным стандартом и техническими условиями на сырьевые материалы. Согласно этому [244] возможно получение нормально– и быстротвердеющих вяжущих, начало схватывания не ранее 30 мин, конец схватывания не позднее 12 час от начала затворения сухих компонентов водой.



Расход щелочного раствора определяется при пересчете на  $\text{Na}_2\text{O}$  и должен быть от 2 до 5% от массы шлака; на  $\text{K}_2\text{O}$  – от 3 до 10% от массы шлака. Испытания шлакощелочных вяжущих проводят по стандартным методикам [244].

В нашей стране на протяжении многих лет до настоящего времени не прекращаются работы по развитию промышленного и экспериментального внедрения бесклинкерной технологии щелочной активации, использования вторичных сырьевых материалов и некондиционного материала, с химическим составом идентичным составам отходов черной металлургии позволит расширить область производства композитов щелочного затворения.

Французский исследователь Дж. Давидович занимался получением гелиополимеров и использованием в качестве минерального наполнителя сырья алюмосиликатной природы, активация которого проходила в растворах едкого натра и натриевого жидкого стекла. Полученный композит отличался [245] высокой жаро– и огнестойкостью. Использование термоактивированных каолиновых глин, активированных щелочными растворами, способствовало образованию достаточно прочного, термиче– и коррозионностойкого материала с низкой истираемостью [245].

Установлено [247–252], что бесклинкерные строительные композиты были получены с использованием горных пород магматического происхождения, золы–уноса ТЭС, красного шлама, отходов горно–обогатительных комбинатов. По стоимости эти композиты были реально сопоставимыми с традиционным бетоном.

Необходимо учитывать, что для многих регионов нашей необъятной страны отходы черной металлургии считаются довольно дефицитным и затратным логистически. Поэтому необходимо рассматривать всевозможные варианты развития бесклинкерной технологии.

Использование горных пород алюмосиликатной и кремнеземистой природы в качестве альтернативной замены, шлакам черной металлургии, подвергнутых термообработке при 600 – 750 °С, позволит значительно сократить расход топлива и уменьшить выбросы в атмосферу углекислоты при работе вращающихся печей [253–255].

Было получено бесклинкерное вяжущее с использованием метакаолина МК–750 промышленного приготовления, тонкодисперсных вулканических пород, активированных метасиликатом натрия, при отношении оксидов кремния и алюминия от 1 до 5. Полученные вяжущее отнести к классу полисилатов кальция, подобное природному минералу анортиту [247]. Из–за дороговизны промышленного метакаолина в состав бесклинкерного вяжущего вводили полевошпатные горные породы в комплексе шлаками черной металлургии в соотношении 70 : 30% [256,

257], активируя жидкостекольным натриевым связующим, при этом присутствие доменного гранулированного шлака позволило при нормальных условиях твердения получить довольно прочные строительные композиты с  $R_{сж} = 80 - 100$  МПа.

В работе [249] приводится рецептура и технология приготовления бесклинкерного вяжущего, с использованием минералов алюмосиликатной природы, со строением структуры кольцевых и слоистых кремнеалюмоокислородных тетраэдров и каолинитовые тонкодисперсные глины, в соотношении 2:1. В качестве активатора комплексных минеральных порошков был использован раствор едкого натрия. Образцы после распалубки твердели в течение трех суток в сушильном шкафу при температуре  $35^{\circ}\text{C}$  [249]. Полученные композиции вяжущих отличались не высокой прочностью от 5 до 20 МПа.

Еще одной разработкой бесклинкерных композитов щелочного затворения является вяжущее, полученное из природных минеральных порошков с большим содержанием окислов железа [258]. Полученные ферросилатные новообразования носят весьма сложный характер  $(\text{Ca}, \text{Na})-(\text{Fe}-\text{O})-(\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-)$ , свойства композитов отличаются высокой прочностью и долговечностью.

Анализируя результаты проведенных исследований, можно отметить следующие отличительные характеристики бесклинкерных вяжущих щелочного затворения на: это экологичность, долговечность, высокая коррозионная стойкость и стойкость против действия щелочных и щелочноземельных металлов, так как они становятся неотъемлемой частью цементного гелиополимерного камня.

Для обоснования перспективности разрабатываемой бесклинкерной технологии, необходимо осознать какой вред приносит окружающей среде производство дорогого и энерго- и ресурсозатратного портландцемента, учитывая, что для получения 1 тонны клинкера в результате диссоциации углекислого кальция в атмосферу выбрасывается около 0,37 тонн углекислоты, а при производстве 1 тонны вяжущего щелочного затворения на основе золы ТЭС – 0,18 тонн.

Международный институт ASTM в июне 2012 года проводил Симпозиум, посвященный вопросам стандартизации бесклинкерной технологии щелочной активации [258]. Важным решением этого мероприятия было создание нормативно-технической документации в данной области, потому что только это сдерживает широкомасштабное внедрение бесклинкерной технологии в промышленном и гражданском строительстве.

Мировой опыт получения бесклинкерных вяжущих щелочного затворения довольно обширен, многочисленные работы посвящены этой проблеме, но механизм формирования структуры щелочного цементного камня изучен не полностью, использование минеральных тонкодисперсных порошков с нестабильным составом и свойствами, по-разному отражается на получаемых новообразованиях. Все это в комплексе требует серьезного исследования.

## 2.2 Опыт производства и применения бесклинкерных цементов и композитов на их основе

Многочисленные исследования [3, 4, 5, 31, 54, 223, 224, 237, 241, 246 – 250], проводимые в области бесклинкерных технологий щелочного затворения, позволили расширить область применения шлакощелочных тяжелых бетонов. Так исследования ПНИЛГ КИСИ разработали технологию получения гидротехнических шлакощелочных бетонов на основе доменных гранулированных шлаков с высоким содержанием стекловидных соединений. Разработанные рецептуры бетонов отличались повышенной стойкостью во многих агрессивных средах: морской, магнезиальной, гидрокарбонатной, сульфатной водах, и, как показывает опыт, этот показатель выше, даже в сравнение с сульфатостойким портландцементом. Обосновать такие результаты можно минералогией щелочных композитов, в которых отсутствует трехкальциевый алюминат и гидроксид кальция, да к тому же многие агрессивные среды, только благоприятствуют процессу формирования структуры и приросту прочности [259].

Существует опыт получения водонепроницаемых шлакощелочных бетонов [33, 34], коэффициент фильтрации, выдерживаемое давление соответствует марке по водонепроницаемости W20, в то время, как традиционный бетон, аналогичной прочности показал марку W6.

В работах [260 – 264] изучалась прочность адгезии стальной арматуры с щелочным цементным камнем, так вот, при меньших классах бетона (B45 ниже) прочность арматуры на выдергивание показала 6,1 МПа; а у традиционного бетона класса B50 – 7,0 МПа, но присутствовали немного превосходящие значения усадочных деформаций.

Промышленное внедрение композитов щелочного затворения, требует тщательного изучения проблем сохранности стальной арматуры в щелочном цементном камне. В исследованиях [46] подтверждается эффективность данной технологии и при различных условия твердения металлическая арматура намного меньше корродирована, в сравнение с бетоном на клинкерном вяжущем. За определенный промежуток времени процесс карбонизации извести в традиционном бетоне протекал в 1,5 раза большей скоростью, в то время, как в щелочном цементном камне она не наблюдалась.

Высокопрочные ШЩБ с прочностью до 140 МПа были получены во многих работах [260, 265–269], объяснение таким высоким результатам будет использование шлаков черной металлургии с модулем основности  $M_0 = (CaO+MgO)/(SiO_2+Al_2O_3) \leq 1$ , с удельной поверхностью 320–340 м<sup>2</sup>/кг, активация которых происходила раствором гидроксида натрия и

метасиликатом натрия с силикатным модулем  $n=2,5$ . Безусловно, тепловлажностная обработка образцов при температуре 95–100 °С в течение 4 часов была дополнительным активатором процесса формирования структуры и прочности высокопрочных композитов.

Немаловажным показателем, долговечности композитов щелочного затворения можно считать деформативные свойства, которые возможно оценить только тогда, когда бетон работает под нагрузкой. Бетон ведет себя при нагружении достаточно необычно, в отличие от стали и других материалов, на первом этапе появляются микротрещины в цементном камне, которые потом, плавно, переходят в упругие и пластические деформации бетона. Деформативные характеристики были изучены многими исследователями [262, 266, 270], и было установлено, что модуль упругости цементного шлакощелочного камня зависит в определенной степени от вида применяемого заполнителя, способа приложения и скорости нагружения образцов. Образцы с применением прочного гранитного щебня и качественного песка показали значения модуля упругости выше, бетонов на отходах горно-обогатительных комбинатов в качестве заполнителей. Для получения композитов с высокими прочностными и деформативными характеристиками необходимо точно определить расход щелочного активатора, пересчитав его на сухое вещество  $\text{Na}_2\text{O}$  и выявить оптимальное отношение щелочной раствор/шлак, к тому же надо учитывать и временные факторы. В работе [272] были получены высокопрочные шлакощелочные композиты с прочностью на сжатие 90–110 МПа, модуль упругости которых изменялся в пределах  $20,9 \cdot 10^3$  –  $21,9 \cdot 10^3$  МПа. Автор работы установил присутствие деформаций ползучести и при этом, значение их выше, в сравнении с портландцементным бетоном. Установлен факт снижения деформаций ползучести, при повышении нагружения, в то время, как при понижении уровня нагружения деформации увеличиваются. Объяснению этого явления служит, то что высокий уровень нагружения, препятствует адсорбционным процессам щелочного цементного камня с внешней средой, в результате образование микротрещин происходит медленнее и деформации затухают.

В работах [271] отмечается, что на прочностные и деформативные характеристики непосредственное влияние указывает конкретный вид щелочного активатора, так бетоны с активатором на кальцинированной соде показали невысокий показатель модуль упругости, использование сплава из соды и поташа, гидроокиси натрия и метасиликата натрия отличались соответственно более лучшими результатами. Деформативные свойства, такие как усадка и ползучесть мелкозернистых шлакощелочных бетонов оказались выше, чем крупнозернистых, а соответственно показатели модуля упругости снизились почти в два раза.

Анализируя материалы экспериментальных исследований, можно сделать вывод, о недостаточном объеме проведенных работ в области получения БВЩА, особенно ощущается дефицит информации бесклинкерной технологии

щелочного затворения на основе минеральных высокодисперсных порошков природного и техногенного происхождения, много не изученного в протекании процессов структурообразования и формирования свойств.

Промышленный опыт применения ШЩБ был приведен в работах [273–288], рассматривались такие технологические факторы, как жесткость и трещиностойкость конструкций, предварительное натяжение стальной арматуры в конструкциях из шлакощелочного бетона. Исследовались изгибаемые конструктивные элементы из мелкозернистого шлакощелочного бетона класса В20–25, армированных стрежневой арматурой класса А–II. При испытаниях на трещиностойкость, конструкции подвергали действию кратковременного нагружения, при этом зафиксированные моменты образования трещин почти совпадали с расчетными, а в некоторых случаях даже превышали.

Фактические моменты трещинообразования балок при испытании кратковременно действующей нагрузкой были близки к расчётным и в основном превышали их. Рассчитывалась жесткость и прогиб балки, полученные значения также не существенно отличались от значений опытных партий. Следовательно, структура щелочного композита не имеет особого влияния на деформативность конструкции.

В заводских условиях было произведено промышленное внедрение железобетонных плит покрытия и перекрытия из мелкозернистого шлакощелочного бетона комбинатом «Луганхимстрой» [273], экспертиза данной продукции не зафиксировала отклонений снижения несущей способности, не было присутствия явных трещин и дефектов. Расчетная жесткость находилась в рамках действующего нормативного документа.

В работе [274] исследовались элементы конструкций, работающих на изгиб, класс шлакощелочного бетона В80, был определен наиболее эффективный коэффициент армирования равен 2, что касается деформативности, то при долговременном нагружении, она выше значений традиционного бетона. Прогиб балок из щелочного бетона при кратковременном нагружении на 12% выше значений традиционного бетона. Такое незначительное ухудшение деформативных свойств связано, с особенностями используемого состава шлакощелочного бетона, в котором отношение щелочной раствор/шлак составляло 0,64, можно полагать, что именно это повлекло к увеличению ползучести и снижению модуля упругости.

Исследование процессов связанных с потерей предварительного напряжения проводилось на образцах–призмах размером 100x100x1000мм, методом центрального обжатия [275]. Было установлено, что предварительное натяжение арматуры благоприятно сказалось на деформативных свойствах шлакощелочных элементов, рекомендуется прodelьывать это мероприятие

непосредственно перед процессом формования конструкций, так как после схватывания бетона может произойти незначительная усадка.

Изучая опыт применения бесклинкерных композитов щелочного затворения, необходимо отметить условия эксплуатации, так как отличительной особенностью этих композитов, является стойкость в агрессивных средах.

Проведенный аналитический обзор бесклинкерной технологии свидетельствует, что промышленный выпуск бетонной и железобетонной номенклатуры обсуждался на многих научно–технических конференциях, как в нашей стране, так и за рубежом.

Большой промышленный выпуск нашли исследуемые разработки во второй половине 20 века, шлакощелочной бетон был использован для строительства магистрального канала, оросительных сооружений в Киеве, до сих этот участок канала находится в эксплуатации. Гидротехнический шлакощелочной бетон был использован заводом железобетонных изделий «Дунайводстрой» для устройства оросительных систем длиной 25 км, было произведено более 7 тыс.м<sup>3</sup> бетона.

В Одессе на заводе «Строительные материалы» изготавливались элементы мощения из шлакощелочных бетонов, прочностные показатели которых составили от 30 до 40 МПа, морозостойкость 300 циклов попеременного замораживания и оттаивания, водонепроницаемость W12 и истираемость 0,51 см<sup>2</sup>/г.

Для строительства Киевского метрополитена из шлакощелочного бетона были изготовлены экспериментальные партии тубинтов с прочностью до 60 МПа.

Многими заводами на Украине была изготовлена различная номенклатура изделий: блоки стеновые, санитарно–технические кабины, плиты покрытия и перекрытия, перемычки, тротуарная плитка, бортовые камни, элементы водохозяйственного строительства и др.

В Узбекистане был подготовлен полигон по выпуску изделий круглого сечения из шлакощелочного бетона. В Казахстане был налажен выпуск продукции для сельскохозяйственного и дорожного строительства из шлакощелочном бетоне.

В г. Череповцах был налажен выпуск бетонных и железобетонных шлакощелочных изделий для шахтного строительства, плиты перекрытия, фундаментные блоки.

В г. Черкесске на заводе железобетонных изделий из шлакощелочного бетона прочности 10–40 МПа, выпускались элементы дорожного строительства, фундаментные блоки и бортовые камни, соответствующие всем нормативным документам. Завод «Криворожжелезобетон» реконструировал существующую технологическую линию по выпуску ЖБИ, внес изменения, ввиду появления

дополнительного передела, по приготовлению и подаче щелочного затворителя, и наладил выпуск предварительно–напряженных шлакощелочных бетонных плит перекрытия ПТК–48–12 с прочностью на сжатие до 60 МПа.

Техническая экспертиза эксплуатируемых шлакощелочных изделий и конструкций [289, 290] подтверждает факт, эксплуатационной надежности и долговечности данных бетонов, исследования показали, что прочность бетонов увеличилась в 1,5–2 раза, наблюдается стойкость изделий в агрессивных средах, несущая способность на 12–15% выше, в сравнении с традиционными бетонами. Морозостойкость шлакощелочных бетонов на кальцинированной соде показала 500 циклов, на метасиликате натрия до 700 циклов.

Приведенный промышленный опыт свидетельствует, что ШЩБ нашли свое применение в строительной отрасли. И особенно надо выделить, что область их применения – это изделия и конструкции с повышенными эксплуатационными свойствами, такими как высокая морозостойкость, коррозионная стойкость, водонепроницаемость, жаростойкость. И перечисленные особенности, это не предел этой технологии, не достаточно изучены вопросы использования в качестве наполнителей и заполнителей некондиционных и вторичных сырьевых материалов алюмосиликатной и кремнеземистой природы, разработка менее затратного и эффективного щелочного раствора, также требует исследования.

### **2.3 Системный анализ и научно–теоретическое обоснование представлений о строительных искусственных композитах как объектах управления**

Как известно, ученые всего мирового сообщества в настоящее время и в перспективе стремятся разрабатывать строительные композиты с использованием в рецептурах вторичных, некондиционных и природных добавок, не требующих высокотемпературной обработки и сложных технологических процессов изготовления. Использование таких компонентов позволит решать многие глобальные проблемы, как экономического, так и экологического характера.

И конечно же, эти минеральные добавки должны обладать соответствующим химическим, минералогическим составами, находиться в тонкодисперсном состоянии, поэтому желательно подвергать их перед применением механоактивации, раскрывая этим скрытые центры кристаллизации и повышая активность материалов. Применение минеральных добавок–порошков, является доказанным на практике эффективным технологическим приемом, позволяющим управлять структурой цементной системы, технико–экономическими показателями, свойствами строительных композитов (рисунок 2.1).

Многочисленными исследованиями [54, 55, 60, 71, 92, 99, 107, 108, 114] доказано, что удельная поверхность минеральных порошков влияет на свойства композитов и оптимального значения этого показателя невозможно выделить. Так как в первую очередь это будет определяться природой добавки, но границы этого параметра изменяются в широких пределах от 200 до 1200 м<sup>2</sup>/кг. Большое разнообразие минеральных порошков, как структурообразующих компонентов цементной матрицы, можно охарактеризовать определенными закономерностями формирования структуры и свойств цементного камня.

Исследование закономерностей структурообразования и формирования свойств позволит систематизировать технологию получения строительных композитов на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием природных и вторичных материалов.

Тонкодисперсные минеральные добавки, являющиеся компонентом цементных связок, в первоначальном виде могут быть магматическими, осадочными и метаморфическими горными породами, вторичным и некондиционным сырьем, отходами промышленности [54, 291–295]. Затраты на приготовление минеральных порошков, безусловно, будут значительно ниже затрат на производство традиционного портландцемента, да к тому же решается экологический вопрос, связанный с ликвидацией отходов промышленности.

Поэтому, предлагаемые подходы использования высокодисперсных минеральных добавок природного, техногенного и некондиционного происхождения являются решением вопросов ресурсо- и энергосберегающих технологий на народнохозяйственном уровне для получения строительных композитов на бесклинкерном вяжущем (рисунок 2.2).



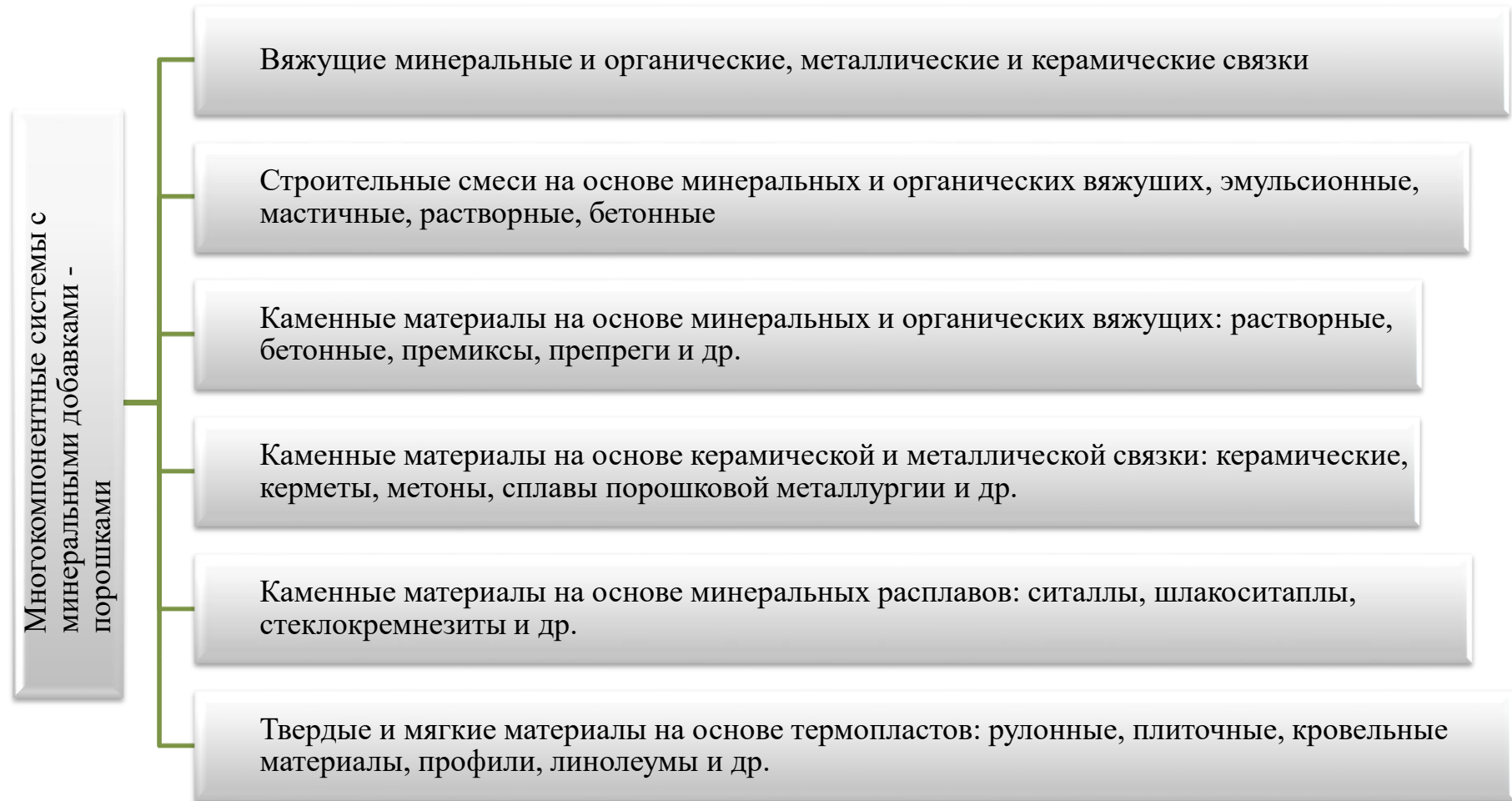


Рисунок 2.1 – Многокомпонентные наполненные системы (МНС)



Рисунок 2.2 – Экономическая, экологическая и техническая эффективность использования минеральных порошков

Как показали многочисленные исследования [54, 56, 85, 107, 108, 109, 114], использование тонкодисперсных минеральных порошков для наполнения цементных связок, позволит создавать композиции с улучшенными механическими, тепло– и гидрофизическими свойствами, с повышенной непроницаемостью, химической и радиационной стойкостью, показателями деформативных параметров, огне– и жаростойкими.

И такие существенные изменения будут обоснованы изменениями, как в межфазной зоне, так и во всем объеме структуры в целом, и являются, непосредственно, заслугой применяемых минеральных тонкодисперсных порошков в комплексе с вяжущим. Следовательно, применение многокомпонентных цементных систем с использованием минеральных добавок, приводит к изменениям структуры и свойств композитов в целом, что является результатом многофункционального характера действия порошков.

Исследования, направленные на изучение закономерностей протекания процессов структурообразования в БКЦА с использованием высокодисперсных порошков различной природы, активированных щелочным раствором, требуют проведения систематизации всех факторов, влияющих на формирование структуры, на кинетику набора свойств.

В результате проведения системного анализа многокомпонентных цементных систем, являющихся объектами управления, можно выделить следующие основные аналитические модули:

- факторы, оказывающие влияние на структуру и свойства многокомпонентных цементных систем;
- классификация минеральных высокодисперсных порошков;
- топологические модели структуры многокомпонентных цементных систем в зависимости от вида связки и природы высокодисперсных порошков;
- механизм совместимости высокодисперсных минеральных порошков с компонентами строительного композита;
- показатель эффективности высокодисперсных минеральных порошков в формировании структуры и свойств строительных композиционных материалов.

Системный анализ, определяющий процессы формирования структуры и свойств строительных композитов из МНС приведен на рисунке 2.3.

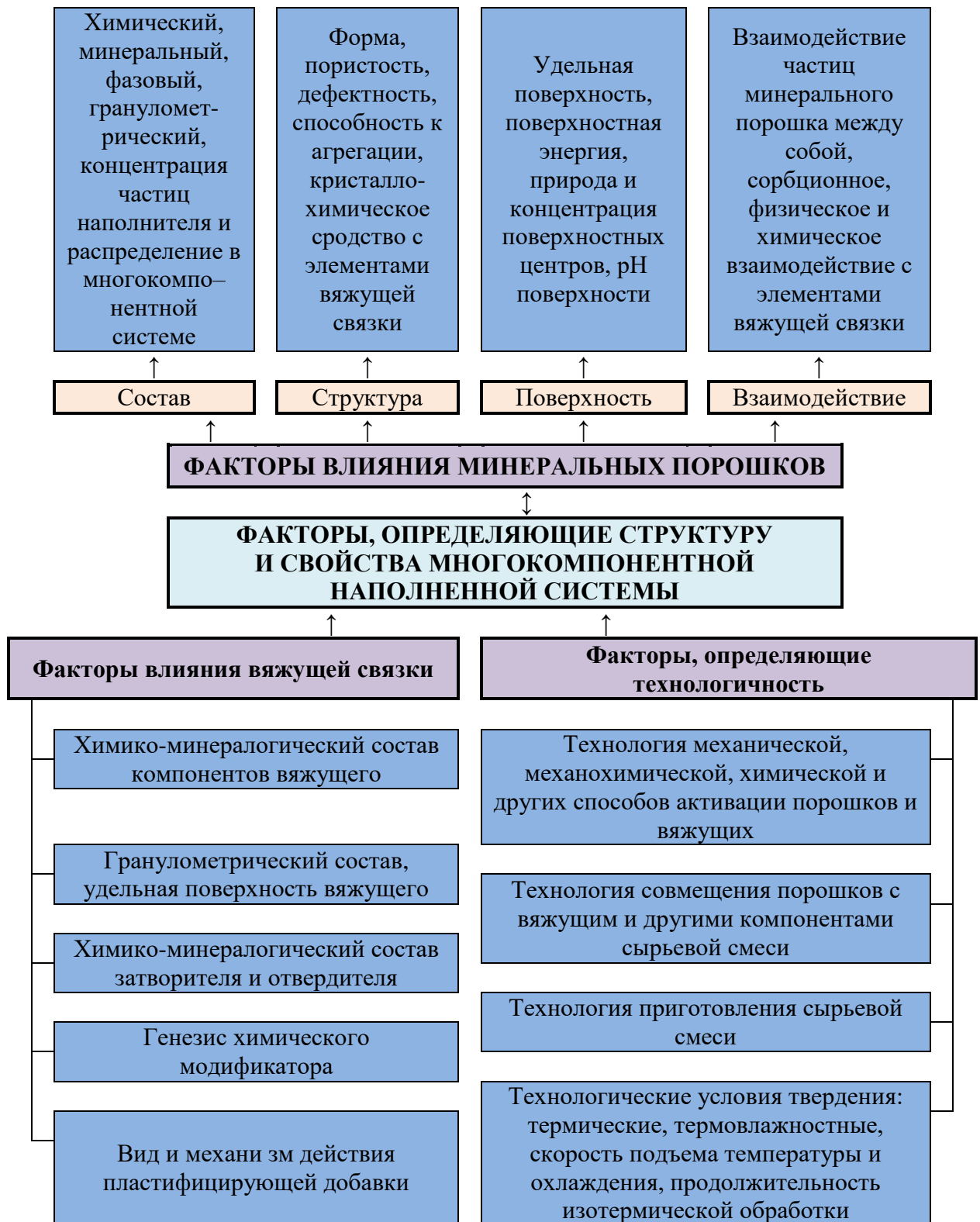


Рисунок 2.3 – Система факторов, определяющих структуру и свойства МНС

### 2.3.1 Классификация минеральных высокодисперсных порошков по происхождению

В земной коре в результате сложных физико–химических процессов происходит образование минералов, количество которых составляет свыше 7000 соединений. Образование минералов происходило на протяжении многих миллионов лет и подчиняется законам физической химии и термодинамики. При этом каждому минералу свойственны определенные условия существования в природе. Изучая процессы формирования минералов, в зависимости от источников энергии, можно выделить три группы:

- эндогенные, формирование структуры минералов происходило в результате остывания силикатной, огненно–жидкой магмы глубоко под пластами земной коры;

- экзогенные, формирование структуры минералов происходило на земной поверхности, когда остывающие расплавы контактировали с кислородом, углекислотой воздуха, водой, солнечной радиацией, перепадами температур.

– эндогенные и экзогенные минералы можно считать первичными, но в результате преобразований под воздействием различных термодинамических факторов, образуются метаморфические или видоизмененные минералы.

К эндогенным минералам относят такие породообразующие соединения как кварц, силикаты, рудные материалы и др. являющиеся породообразующими минералами магматических горных пород.

К минералам экзогенного происхождения можно отнести все глинистые минералы, такие как каолинит, монтмориллонит, гидрослюда, кальцит, ангидрит, магнезит и др., которые образуют большую группу осадочных горных пород.

Породообразующие минералы метаморфической природы, такие как ортогнейсы, парагнейсы, хризотил–асбест, тальк и др. образуют метаморфические породы.

Силикаты являются наиболее распространёнными соединениями, входящими в состав 800 минералов и занимают 76% массы земной коры; далее следуют карбонаты, которые присутствуют в 80 минералах и занимают 2% массы земной коры; и, наконец, классы оксидов и гидроксидов, находящихся в свыше 200 минералах и составляют 18% массы земной коры.

Перечисленные породообразующие минералы в той или иной степени существуют в горных породах, и являются незаменимым сырьевым потенциалом в производстве минеральных вяжущих. Так как в проводимых исследованиях мы исследуем минеральные природные и вторичные добавки, то необходимо тщательно рассмотреть особенности минералов этих четырех групп.

Силикаты являются наиболее сложными химическими соединениями, с такими химическими элементами, как Al, Si, Ca, Mg, Fe, O, K, Na и др., представленными кристаллической решеткой ионного типа. Основной элемент кристаллической решетки силикатов – кремнекислородный тетраэдр  $\text{SiO}_4^{4-}$ , с довольно незначительными размерами связей Si – O в диапазоне от 0,14 до 0,16 нм, которые при повышении температуры несут незначительные, но увеличиваются [296 – 299].

Кремнекислородный тетраэдр имеет четыре свободные валентные связи, позволяющие принимать ионы других химических элементов, захватывая их в прочную кристаллическую решетку. Рассматривая кристаллическую решетку алюмосиликатов, можно выделить ион  $\text{Al}^{3+}$ , который имеет способность к замещению иона Si внутри тетраэдра. При взаимодействиях существуют различные типы структур кремнекислородных тетраэдров: цепные, ленточные, островные, слоистые и каркасные (рисунок 2.4).

Островная схема соединения кремнекислородных тетраэдров свойственна такому минералу как оливин  $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ , решетка формируется катионами металлов и свободными отрицательными валентностями тетраэдров. Оливин является породообразующим минералом многих магматических горных пород, с твердостью по шкале Мооса 6,5–7 и довольно высокой плотностью 3,3–3,4 г/см<sup>3</sup>.

Тетраэдры соединяются через общий кислород, и в результате этого образуется островная структура, в виде отдельных кольцевых групп  $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ , представителями этой структуры являются такие минералы, как мелелит и эпидот.

Замкнутые кольцевые цепочки образуются, при соединении трех или шести кремнекислородных тетраэдров  $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$ ,  $(\text{Si}_4\text{O}_{12})^{8-}$ ,  $\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$ .

Цепная структура свойственна для бесконечного объединения тетраэдров  $(\text{Si}_2\text{O}_6)^{4-}$ , при этом цепочки объединяются через катионы металлов. Представителями данной структуры являются пироксены  $\text{Ca}(\text{Mg, Fe, Al}) [(\text{Si, Al})_2\text{O}_6]$ , с твердостью по шкале Мооса 5–6, плотностью 3,3–3,6 г/см<sup>3</sup>.

При объединении изолированных цепочек, формируются вдвоенные структуры цепочек. При дальнейшем соединении которых через общий кислород приводит к формированию бесконечных ленточных структур со звеном  $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$ . Такая ленточная структура свойственна таким минералам, как актинолит, роговая обманка, хризотил–асбест, с твердостью 5,5–5,6 и плотностью 3,1–3,2 г/см<sup>3</sup>.

Формирование тетраэдров, через совместные атомы кислорода, находящиеся в общей плоскости, приводят к возникновению листовой структуры с ключевым звеном  $(\text{Si}_4\text{O}_{10})^{4-}$ , и такая структура характерна для таких минералов, как тальк, каолинит, слюда и др. Такие минералы, как каолинит, гидрослюда и монтмориллонит являются основой глинистых пород, имеют твердость 1–2,5; плотность 2,58–2,60

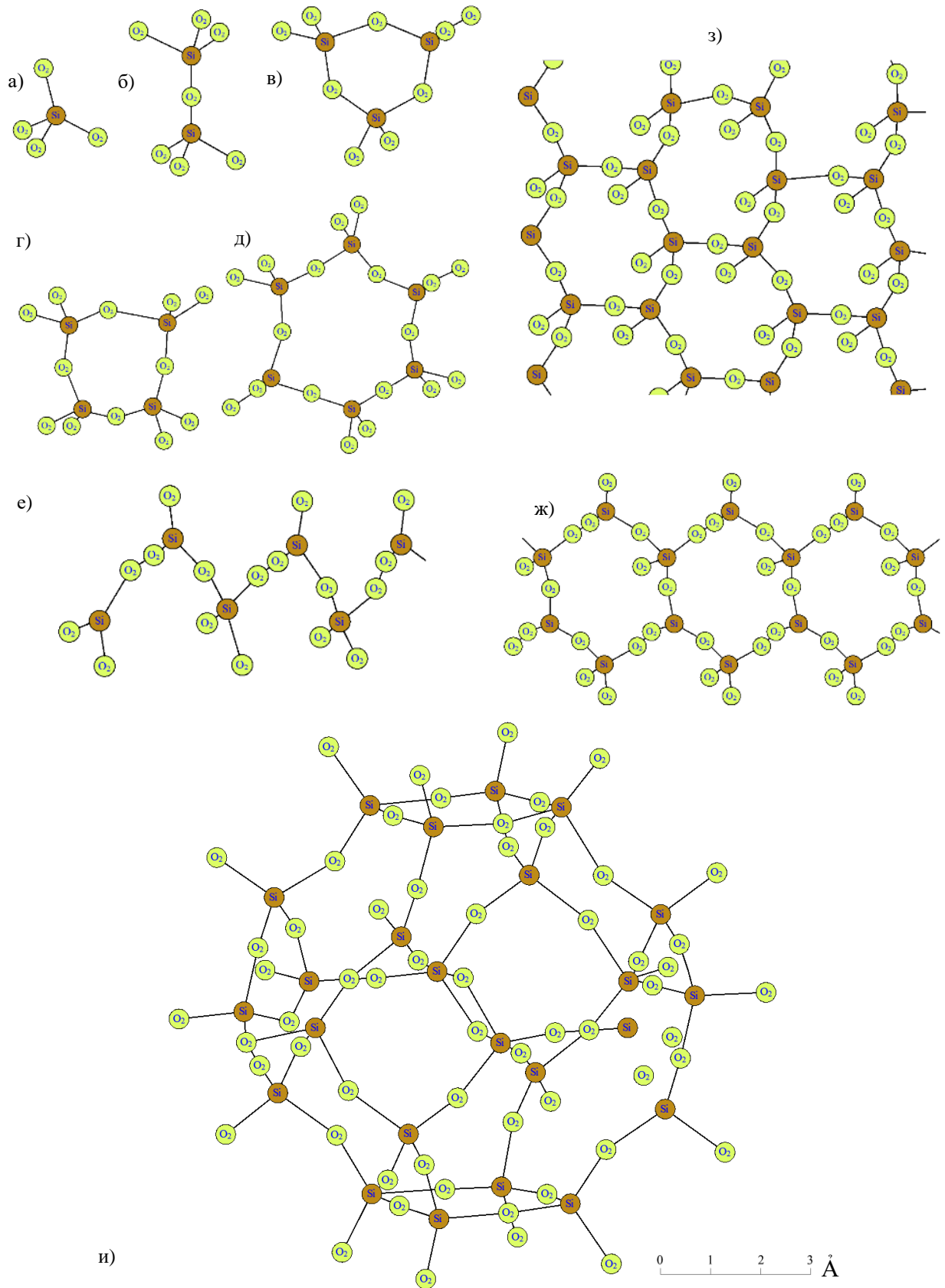
$\Gamma/\text{см}^3$ .

Рисунок 2.4 – Типы связей между кремнекислородными тетраэдрами: а – изолированные тетраэдры; б – двойные тетраэдры; в–д – кольцевые структуры; е – одинарные цепочки; ж – двойные цепочки; з – слоистая структура; и – трехмерный каркас;  $\text{Si}$  – кремний;  $\text{O}_2$  – кислород

И наконец, самым сложным типом структур можно считать трехмерный каркас, состоящий из объединенных через кислороды кремнекислородных тетраэдров, также возможна замена ионов кремния ионами алюминия. Трехмерный каркас представлен звеном  $[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8]^{4-}$  и характерен для полевых шпатов, состоящий из ортоклаза, микроклина, плагиоклаза.

Соли угольной кислоты – кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ), магнезит ( $\text{MgCO}_3$ ) и доломит  $[\text{Ca}, \text{Mg}(\text{CO}_3)_2]$ , являются представителями данной классификации, и после силикатов занимают по объему распространения следующую позицию. Углекислый кальций существует в виде двух разновидностей арагонита и кальцита, имеющего форму ромбоэдра (рисунок 2.5, а). Кальцит имеет твердость 3, арагонит 3,5–4, плотность кальцита  $2,7 \text{ г/см}^3$ , арагонита  $2,9\text{--}3,0 \text{ г/см}^3$ . Минерал арагонит формировался в ромбической сингонии, и при температуре  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  он переходит в кальцит. Эти минералы являются основой большинства горных пород осадочного и метаморфического происхождения.

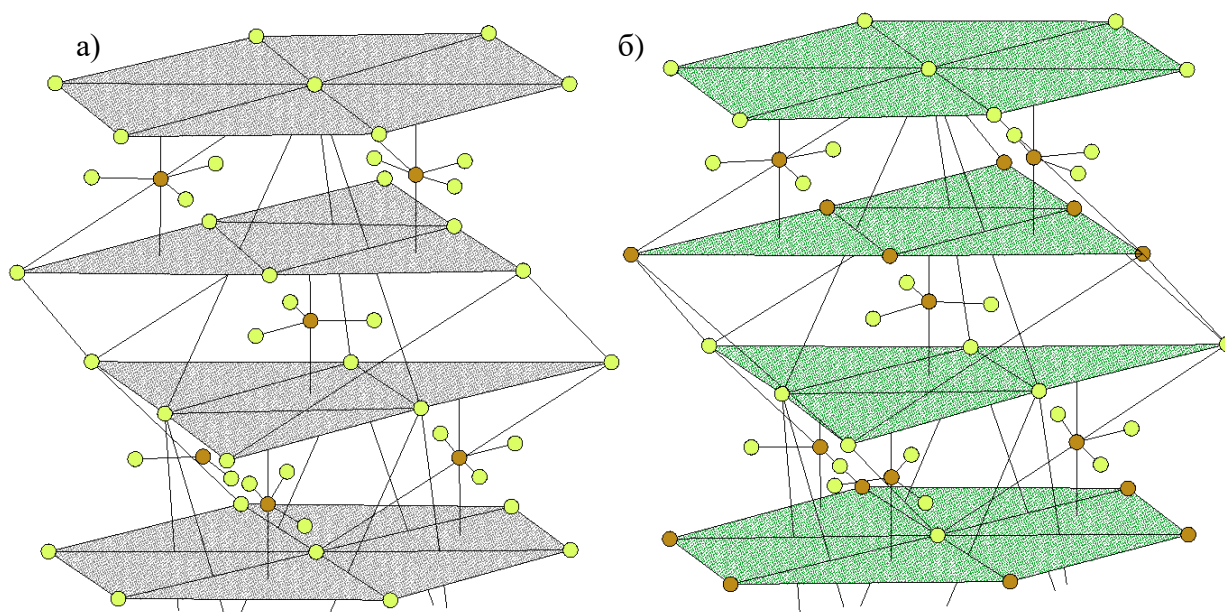


Рисунок 2.5 – Схема кристаллических решеток кальцита (а) и доломита (б)

Магнезит также как и кальцит имеет форму ромбоэдра в тригональной сингонии, с твердостью 3,5–4,5, плотностью  $2,9\text{--}3,1 \text{ г/см}^3$ . Доломит представлен ионами  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{CO}^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , переплетающимися по очереди вдоль тройной оси (рисунок 2.5, б). Твердость доломита 3,5–4,0, плотность  $2,8\text{--}2,9 \text{ г/см}^3$ . Необходимо отметить, что магнезит и доломит, при контакте с соляной кислотой не закипает, в отличие от кальция.

Оксиды кремния, железа, алюминия, гидроксиды этих же элементов являются наиболее часто встречающимися в природе. Это минералы третьего и четвертого



класса предложенной классификации.

Кварц  $\text{SiO}_2$  очень распространенный породообразующий минерал горных пород, с твердостью 7, плотностью  $2,65 \text{ г/см}^3$ , имеет множество разновидностей: халцедон, горный хрусталь, роговик, аметист, агат и кремь. Гематит – оксид железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , минерал с твердостью 5–6,5, плотностью  $5–5,4 \text{ г/см}^3$ . Корунд оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  минерал с твердостью 9, плотностью  $3,9–4,1 \text{ г/см}^3$ .

Одним из известных минералов, класса гидроксидов, можно считать опал и лимонит, они входят в состав многих осадочных пород, в составе их присутствует некоторое количество воды от 4 до 8%, твердость 5,4–6,4, плотность  $1,8–2,4 \text{ г/см}^3$ .

### **2.3.2 Классификация минеральных добавок по концентрации активных поверхностных центров и адсорбционной способности**

Многочисленными исследованиями установлено [188–198], что свойства минеральных добавок в тонкодисперсном состоянии, широко применяемых в производстве строительных композитов, в большинстве случаев определяются природой поверхности. В начале прошлого столетия Габер выдвинул гипотезу, что поверхность твердого тела обладает определенным количеством центров активности, имеющими "остаточную валентность", которая в свою очередь адсорбирует атомы и молекулы другого вещества [189].

Классификация минеральных добавок по энергетическому потенциалу поверхности порошков [192, 198], предложенная для изучения битумно–минеральных композитов, является вполне целесообразной и для разработки многокомпонентных цементных систем. И согласно этой классификации по концентрации активных поверхностных центров и адсорбционной способности минеральные добавки можно разделить в следующие 4 группы:

- полученные в результате тонкого измельчения горных пород с преобладанием кислотных оксидов и наличием высокого отрицательного потенциала, что повлечет к образованию на поверхности добавок большого количества центров адсорбции, представленных ионами  $\text{O}^{-2}$  (кварц, кварцит, гранит, габбро и др.);

- полученные в результате тонкого измельчения магматических пород средней кислотности, отрицательный потенциал, которых обусловлен наличием центров адсорбции типа  $\text{O}^{-2}$ , и щелочных катионов металлов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  (плагиоклаз, ортоклаз, микроклин и др.);

- полученные в результате тонкого измельчения минералов и магматических пород повышенной основности, потенциал, которых менее отрицательный благодаря присутствию на поверхности добавок существенного количества центров адсорбции типа  $\text{O}^{-2}$  и катионов металлов

$K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  (порфир, анортит, андезит, базальт и др.);

– полученные в результате тонкого измельчения осадочных пород высокой основности, которые обладают высоким положительно заряженным потенциалом, обусловленным значительным содержанием центров адсорбции из щелочноземельных катионов  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  (аргонит, известняк, магнезит, доломит и др.);

– полученные из метаморфических минералов с преобладанием нейтральной поверхности (графит, гнейсы, тальк и др.).

Анализируя современные представления о природе твёрдых тел, можно выделить следующие два аспекта, что твердый материал, можно рассматривать как прочная основа и функциональные группы поверхности. А для преобразования поверхности твердого тела, необходимо либо разрушить эту основу, либо раскрывать активные центры кристаллизации на ее поверхности [194, 196].

Ранее установлено [54, 188 – 200], что можно контролировать процесс формирования структуры и свойств строительных многокомпонентных систем на основе минеральных порошков и различных высокомолекулярных добавок, варьируя наполнением и соотношением основных и кислотных активных центров кристаллизации на поверхности твердого тела (рисунок 2.6).

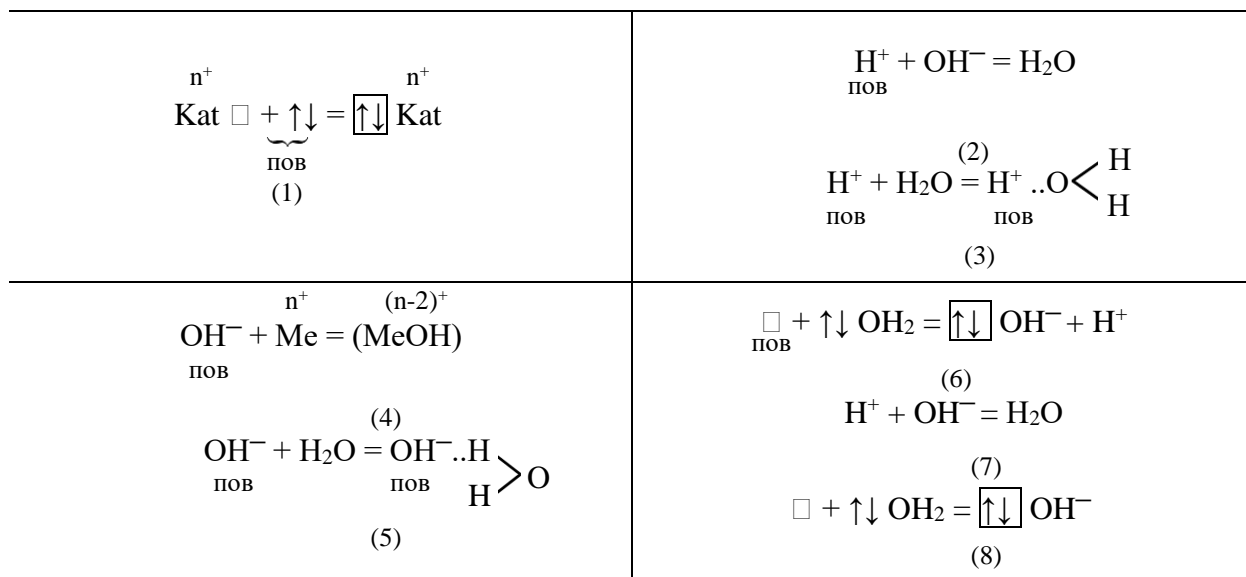


Рисунок 2.6 – Вероятностные модели реагирования активных центров кристаллизации

Предложенный донорно–акцепторный механизм [199] происходящий на твердой поверхности тела с возможным распределением адсорбционных центров, оценивая по показателю кислотности  $pK_a$ , позволяет выделить следующие области:

- Основания Льюисовские (рКа от – 4 до 0),
- Кислоты Бренстендовские (рКа от 0 до 7);
- Основания Бренстендовские (рКа от 7 до 12);
- Кислоты Льюисовские (рКа > 13).

Данный механизм, позволит разработать вероятностные модели реагирования активных центров кристаллизации между собой, наблюдающиеся в цементной системе.

Доказано [199], что твердые тела обладают определенной зависимостью химического и минералогического состава с фактическим электрохимическим потенциалом минерального порошка. Использование минеральных порошков в тонкодисперсном состоянии, активация этих добавок ПАВ, щелочными растворами, повысить количество активных центров кристаллизации на поверхности твердого тела, что в комплексе позволит управлять процессом структурообразования, набором свойств цементного камня и композита.

### **2.3.3 Классификация минеральных порошков строительных композитов по степени дисперсности**

Дисперсные минеральные добавки являются самыми распространёнными в природе, существует множество классификаций, характеризующих эти МНС. Одним из основных из них можно считать признак по степени дисперсности.

Степень дисперсности – это показатель, характеризующий размер частиц в дисперсной системе. Степень дисперсности  $D$  является величиной обратно пропорциональной среднему размеру частичек  $\alpha$ .  $D = \frac{1}{\alpha}$ , и определяется этот показатель величиной – удельная поверхность  $S_{уд}$ . Удельная поверхность – это отношение суммарной поверхности частиц к единице объема системы. Исследуя дисперсные минеральные порошки, как гетерогенные системы можно их разделить на молекулярные, высоко- и грубодисперсные. Зависимость  $S_{уд}$  минеральных порошков от среднего размера частиц представлена на рисунке 2.7.

Высокодисперсные минеральные порошки с размером частиц  $10^{-9}$ – $10^{-7}$  м, отличаются гетерогенностью и высокой дисперсностью. Безусловно, именно этим системам свойственна значительная удельная межфазная поверхность, раскрываются связи, обладающие избыточной поверхностной энергией, в сравнении с грубодисперсными системами.

Проведенными исследованиями установлен факт [54, 113, 152, 300–308, 315] значимости показателя степени дисперсности минеральных порошков. Удельная межфазная поверхность твердых порошкообразных тел, в комплексе с их природой участвует в управлении процессов формирования структуры и

прочности, свойств многокомпонентных цементных систем в целом.

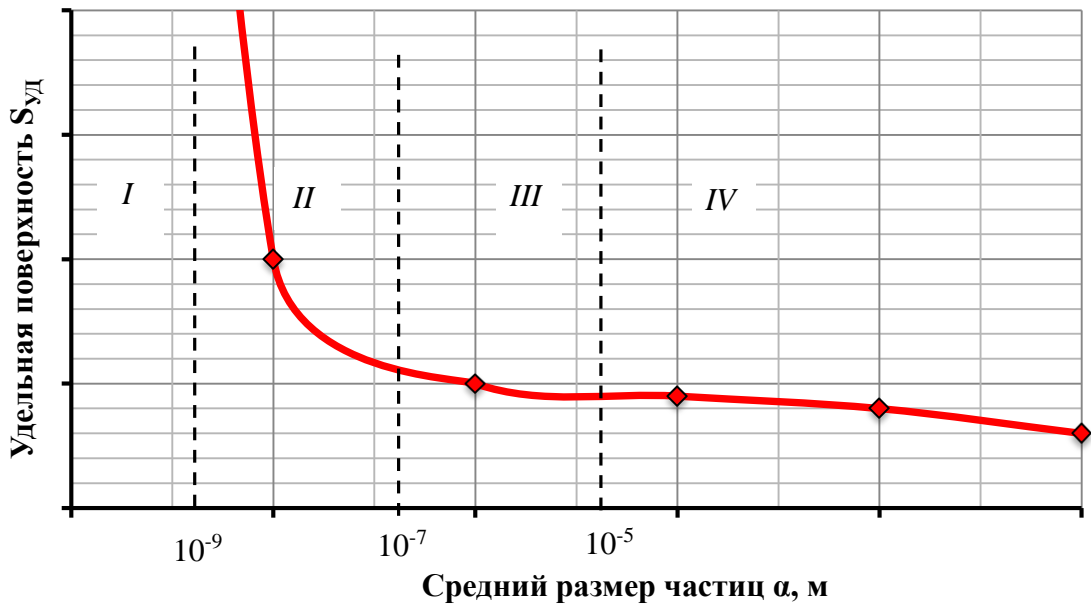


Рисунок 2.7 – Зависимость  $S_{уд}$  минеральных порошков от среднего размера частиц:

- I – зона молекулярно–дисперсной системы;
- II – зона высокодисперсной (коллоидной) системы;
- III – зона микрогетерогенной системы;
- IV – зона грубодисперсной системы

Изменяя общую удельную поверхность, как минеральных порошков–наполнителей, так и крупного и мелкого заполнителя, можно отметить, что свойства многокомпонентных композитов будут отличными [308, 309]. Особенно этот факт наглядно подтверждается при изучении адгезионной прочности в зоне контакта крупного заполнителя и цементного камня, при увеличении размера природного щебня осадочного происхождения от 10 до 75 мм, контактная прочность снижается от 81 до 12% [308].

Данные [310] свидетельствуют о том, что адгезионная прочность в зоне контакта «цементный камень – заполнитель» составляет 1/3 предела прочности на сжатие бетона, к тому прочностные характеристики композита при росте размера зерен крупного заполнителя с 10 мм до 75 мм понизились на 30%. Прочность цементного раствора изменяется при использовании мелкого заполнителя с разным модулем крупности. Использование цементно–песчаного раствора в соотношении 1 : 1 с крупным песком привело к снижению прочности на 17%, в отличие от растворов на мелких песках.

Современные строительные композиты нового поколения изготавливают с использованием минеральных тонкодисперсных порошков с

высокой межфазной удельной поверхностью с характерной поверхностной энергией. Безусловно, минеральные дисперсные порошки изменяют свойства наполненных композитов и позволяют создавать такие эффективные материалы, как многокомпонентные вяжущие, с улучшенными свойствами, высокопрочные и высококачественные бетоны (НРС), особо высокопрочные (DSP), реакционно–порошковые бетоны (RPC) [311].

В работах [312, 313] изучено влияние степени дисперсности минеральных порошков на свойства композитов и предлагается следующее разделение частиц по удельной межфазной поверхности:

- низко дисперсные – 0–200 м<sup>2</sup>/кг;
- средне дисперсные – 200–500 м<sup>2</sup>/кг;
- высокодисперсные – 500–900 м<sup>2</sup>/кг;
- очень высокодисперсные — более 900 м<sup>2</sup>/кг.

Таким образом, удельная поверхность минеральных порошков, применяемых в производстве вяжущих связок и строительных композитов лежит в широком диапазоне 200–900 м<sup>2</sup>/кг и более, и оптимальное значение определится с учетом минерального и химического составов наполнителей. В работе [314] отмечается, что чрезмерное повышение дисперсности минеральных порошков приведет к образованию глобул–агрегатов, склонных к комкованию. Устранить этот недостаток возможно, если процесс измельчения производить в присутствии модификаторов или поверхностно–активных веществ [139]. На рисунке 2.8 представлена зависимость коэффициента эффективности цементных систем  $K_3$  от степени дисперсности микрокремнезема модифицированного ртутью.

Коэффициент эффективности – это оценочная характеристика, включающая целый комплекс факторов: расходы всех компонентов, входящих в состав композиций, а главное природа минерального порошка.

Перспективные возможности от применения тонкодисперсных минеральных порошков, изучались в работе [300], в которой приводятся характеристики дисперсности компонентов бетонного композита, (таблица 2.2). Сравнительный анализ показал преимущество использования минеральных порошков наиболее высокой удельной межфазовой поверхности, приведенные данные подтверждают «эффект порошков», мы наблюдаем существенное увеличение числа контактов на поверхности частиц в единице их объема.

Рассматривая вопросы, касающиеся суммарной удельной межфазовой поверхности, мы учитываем такие признаки как размерность и морфология частиц материала, но необходимо и учитывать такие показатели, как форма и рельеф поверхности зерен.

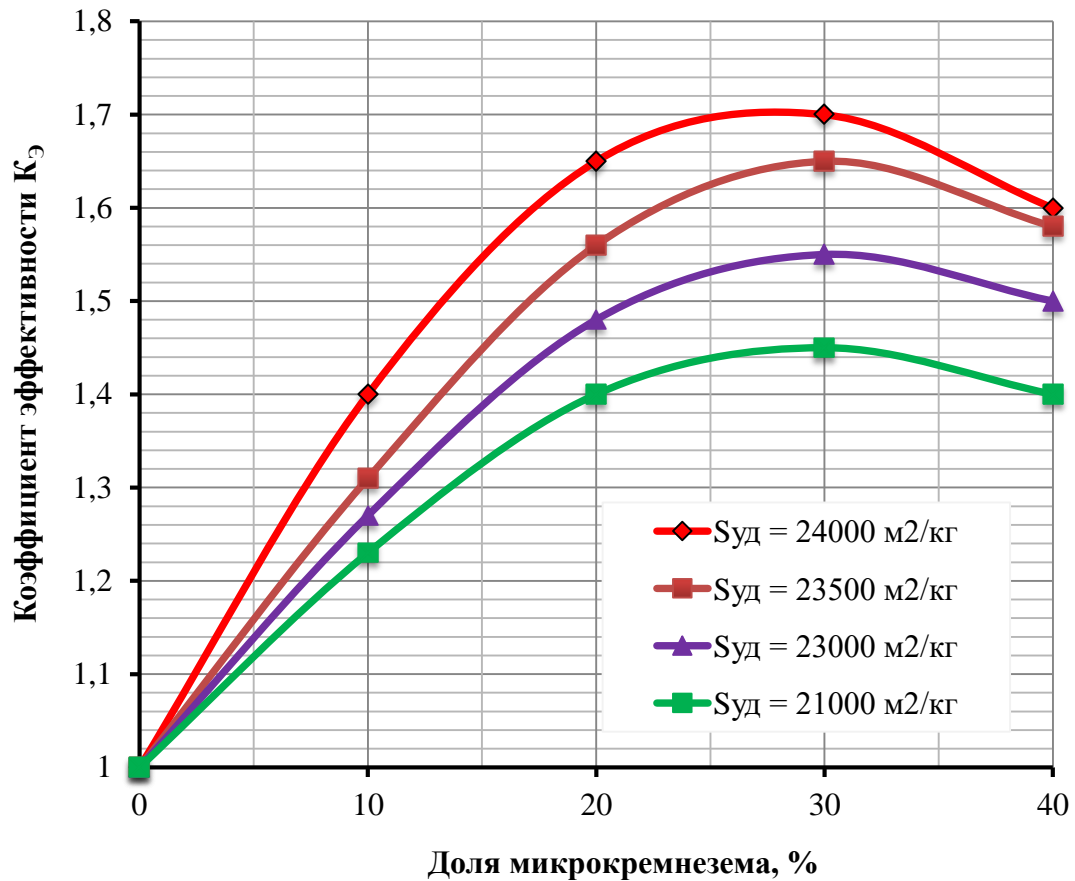


Рисунок 2.8. – Зависимость коэффициента эффективности  $K_{Э}$  от содержания микрокремнезема с разной удельной поверхностью  $S_{уд}$

Таблица 2.2 – Показатели дисперсности компонентов многокомпонентных КОМПОЗИТОВ

Наименование включений	Размер, м	Удельная поверхность поверхности, $\text{м}^2/\text{кг}$	Удельная поверхностная энергия, Дж/кг	Число частиц в единице их объема (в $1 \text{ м}^3$ )	Число контактов частиц в единице их объема (в $1 \text{ м}^3$ )
Крупный наполнитель	$5 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-2}$	до 0,5	до 0,6	до $1 \cdot 10^4$	до $9 \cdot 10^4$
Мелкий наполнитель	$5 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-3}$	до 24	до 30	до $5 \cdot 10^6$	до $4 \cdot 10^7$
Минеральный порошок	$5 \cdot 10^{-6} - 4 \cdot 10^{-4}$	до 300	до 400	до $1 \cdot 10^{12}$	до $9 \cdot 10^{12}$
Микрокремнезем	$1 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-7}$	до 20 000	до 18000	до $6 \cdot 10^{18}$	до $4 \cdot 10^{19}$
Наночастицы	$2 \cdot 10^{-9} - 4 \cdot 10^{-8}$	до 200 000	до 250000	до $2 \cdot 10^{22}$	до $1 \cdot 10^{23}$

Форма частичек может быть игольчатой, угловатой, шарообразной и

пластинчатой, рельеф гладкий, волнистый, изъеденный, шероховатый. Следовательно, очертание поверхности минеральных порошков, также может оказывать влияние на свойства многокомпонентных наполненных систем.

### 2.3.4 Изучение характеристик формы и рельефа поверхности минеральных порошков

Проводя технико-экономическое обоснование свойств многокомпонентной структуры можно отметить, что наиболее важным звеном в ней является контактная зона в цементном камне, каркас которой образован прочным сцеплением вяжущего, частичек минерального порошка в тонкодисперсном состоянии и заполнителей. Проведенные исследования [54, 60, 315] по изучению пустотности сыпучих материалов, в зависимости от очертания формы зерен показаны в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Плотность укладки сыпучего материала (%)

Форма зерна	Укладка		
	наиболее плотная	наименее плотная	средняя
Куб	0	87,0	43,4
Октаэдр	12,1	83,8	48,0
Додекаэдр	14,5	60,6	37,3
Икосаэдр	10,7	59,7	35,2
Шар	26,1	47,5	36,8

Получается, что межзерновая пустотность каркаса минеральных порошков будет зависеть формы очертания их зерен, но определяется плотностью укладки на общую площадь. С энергетической точки зрения, адгезионная прочность в зоне контакта зерен «вяжущее – порошок», будет определяться природой физическо-химического адсорбционного взаимодействия [314].

Приведенные закономерности, нарастания адгезионной прочности в контактной зоне отражены схематично на рисунке 2.9, показанные зависимости прочности адгезии от формы и рельефа поверхности минерального компонента, а характер разрушения в контактной цементно-песчаной зоне, свидетельствует о том, что максимально развитая поверхность заполнителя позволяет повысить адгезионную прочность до 2,2 МПа, что в четыре раза выше по сравнению с другими возможными примерами.

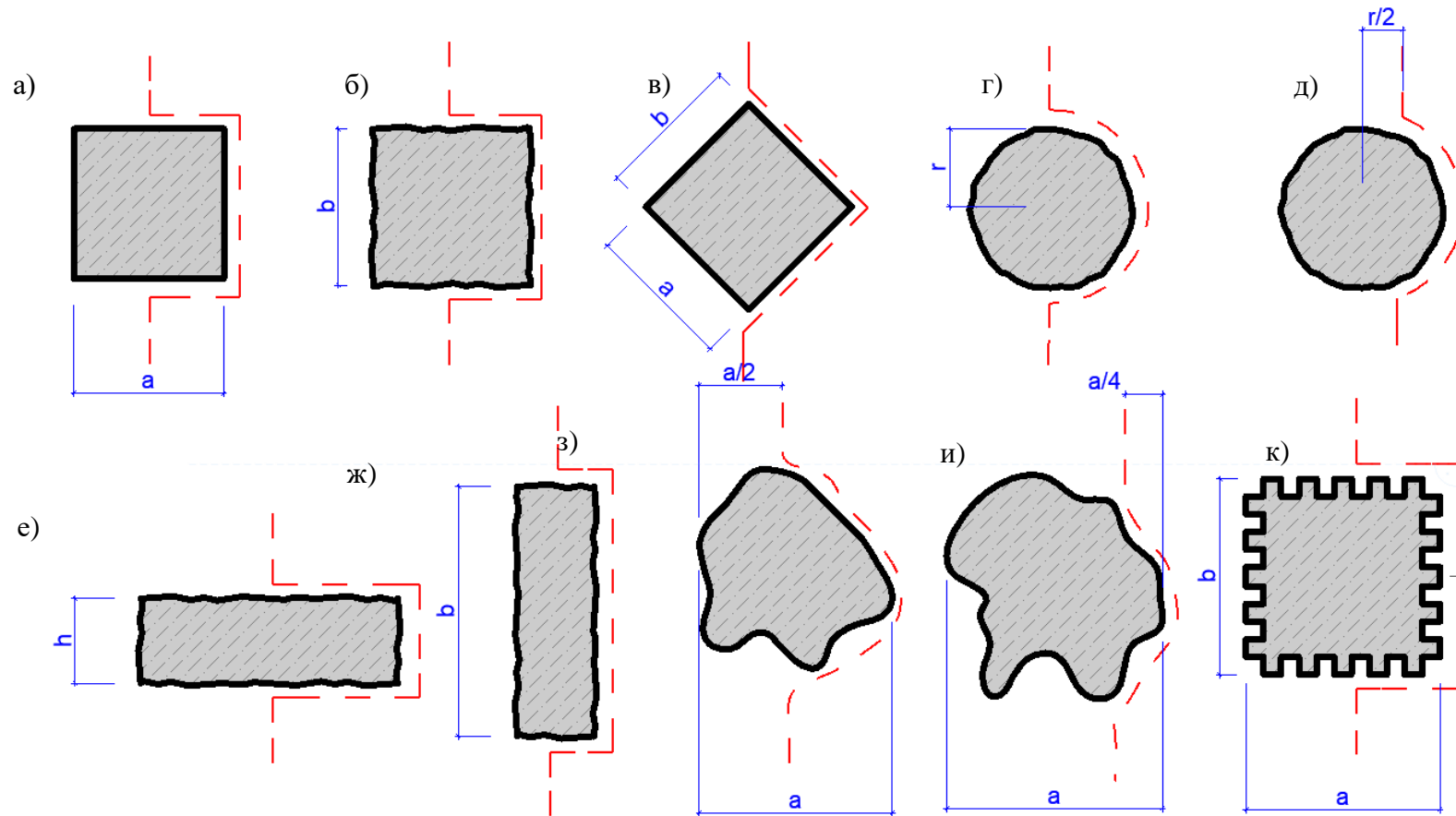


Рисунок 2.9 – Влияние рельефа зерен заполнителей на характер разрушения: а – схема разрушения зерен с гладким рельефом с адгезией  $R = 1,0-1,2$  МПа; б – то же, с волнистым рельефом,  $R = 1,4-1,5$  МПа; в – то же, с гладким рельефом,  $45^\circ$ ,  $R = 1,2-1,3$  МПа; г – шар при  $R = 0,5-0,6$  МПа; д – шар, смещена область разрушения,  $R = 0,3-0,4$  МПа; е – призма с волнистым рельефом, плашмя,  $R = 1,9-2,1$  МПа; ж – то же, стоймя,  $R = 1,3-1,4$  МПа; з – образец неправильной формы,  $R = 1,4-1,5$  МПа; и – то же, смещена область разрушения,  $R = 0,9-1,1$  МПа; к – зерно правильной формы с максимально развитой поверхностью  $R = 1,9-2,2$  МПа; пунктир – зона разрушения



А по законам механики твердого тела, адгезионная прочность цементного камня обусловлена максимальным взаимопрониканием частичек вяжущего с поверхностью частичек минерального порошка, а это в свою очередь, даст возможность повысить сопротивление предельному напряжению сдвигу частиц порошка относительно частиц гидратированного вяжущего в контактной зоне.

Механическую адгезионную прочность можно охарактеризовать следующими особенностями: предельное сопротивление напряжению сдвига на участках камня вяжущего, впадины которого заполнены поверхностью минерального порошка и предельное сопротивление напряжению среза на выступах зерен порошка в цементном камне [308].

Следовательно, комплексное влияние таких свойств минеральных тонкодисперсных порошков, как форма, рельеф поверхности, степень энергетического потенциала, количество и вид активных центров кристаллизации на поверхности, удельная межфазовая поверхность и ориентация кристаллов зерен порошков на процессы формирования структуры многокомпонентных дисперсных цементных систем рациональней исследовать полагаясь, на существующие закономерности структурообразования цементного камня [316, 318].

### **2.3.5 Топологические модели многокомпонентных структур на основе минеральных порошков**

Топологические модели многокомпонентных наполненных систем представляют собой трехфазные (твердое тело – жидкость – газ) цементные системы при малом водотвердом отношении. Таким системам свойственно недостаточное заполнение межзернового пространства жидкой фазой, и на первом этапе будут проявляться силы электростатического капиллярного притяжения между всеми компонентами системы. Следовательно, прочность твердеющей системы будет зависеть от влажности формовочной смеси и все это в целом отразится на процессах капиллярного структурообразования. Капиллярное структурообразование повлечет за собой процесс глобулирования, который выражается в прилипании частиц минерального порошка на поверхности более крупных частиц вяжущего, а те в свою очередь, на поверхности песка, в результате чего формируются агрегаты–глобулы [318]. Поэтому при глобулировании концентрация вяжущего в контактной зоне будет выше, концентрации в сырьевой смеси в общем, следовательно, в зоне контакта происходит увеличение прочности и плотности материала.

Прочностные характеристики, как на растяжение при изгибе, так и на сжатие, при постоянной величине плотности, но с постепенным повышением

влажности формовочной смеси, достигнув максимального значения, начинают резко снижаться (рисунок 2.10 и 2.11). Именно при этом значении влажности смеси, происходит снижение насыпной плотности.

Необходимо отметить, что при достижении оптимальной влажности, происходит максимальное глобулирование  $W_{MG}$  системы, и под действием межмолекулярных капиллярных сил, частицы минерального порошка в тонкодисперсном состоянии размещаются на поверхности зерен вяжущего, а те равномерно распределяются зерна заполнителя и в зонах сцепления цементного камня с заполнителем, образуется ячеисто-глобулярная структура. Это способствует формированию оптимальной структуры строительного композита, и повышает адгезионную прочность в зоне контакта.

Безусловно, присутствие в жидкой фазе тонкодисперсных порошков, сконцентрированных на частичках вяжущего, можно рассматривать как усиливающий компонент, способствующий упрочнению композита в целом [318].

Изменяя относительное содержание всех компонентов системы, которые выполняют функции, как упрочняющего, так и матричного элемента, можно выделить следующие топологические модели структур: порфировая, контактная и законтатная.

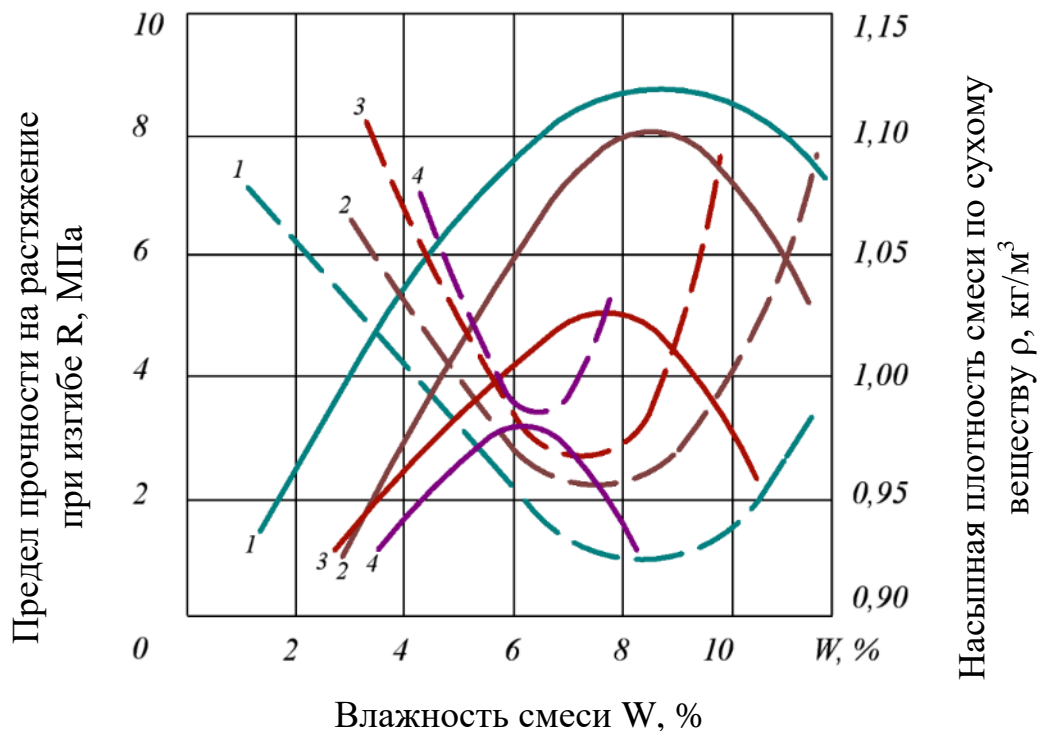


Рисунок 2.10 – Зависимости плотности формовочной смеси (пунктир) и прочности на растяжение при изгибе композита (сплошная) от влажности смеси: состав смеси (цемент : минеральный порошок : песок) 1 – 1:0,5:1; 2 – 1:0,5:2; 3 – 1:0,5:3; 4 – 1:1:5

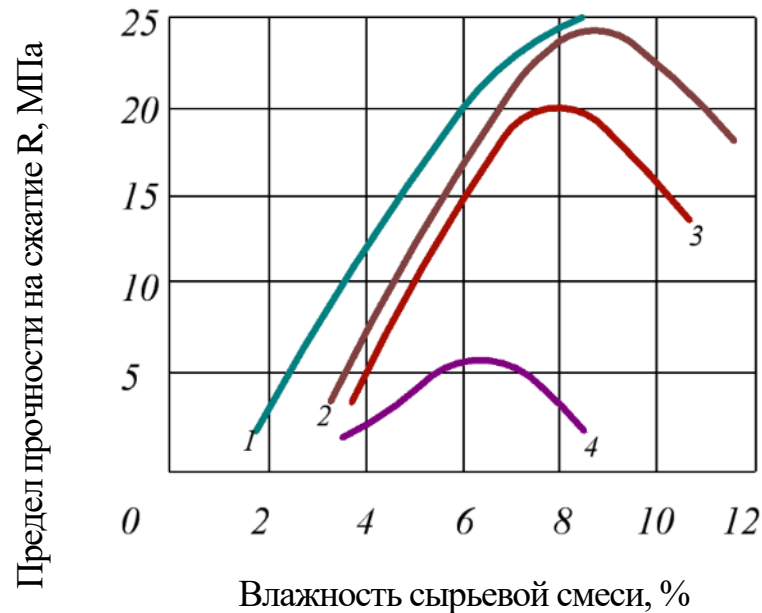


Рисунок 2.11– Зависимости прочности на сжатие композита от влажности формовочной смеси: состав смеси (цемент : минеральный порошок : песок)  
1 – 1:0,5:1; 2 – 1:0,5:2; 3 – 1:0,5:3; 4 – 1:1:5

Порфировая модель структуры свойственна тем смесям, в которых зерна заполнителя отделены друг от друга толстой прослойкой цементного теста, при содержании вяжущей доли превышает долю минерального порошка. Для этого типа структуры характерно "плавающее" расположение наполнителей и заполнителей в бетоне (рисунок 2.12, а).

Модель структуры, при которой зерна минеральных порошков преобладают в цементном тесте, и соприкасаются через тонкие прослойки вяжущего, которым заполнены все межпространственные пустоты, с сохранением непрерывности и сплошности называют контактной, иначе стесненной (рисунок 2.12, б).

Законтактная модель структуры формируется при непосредственном контакте дискретных частиц, когда содержание объема минерального порошка и вяжущего почти одинаково, но растворной части недостаточно для сохранения непрерывности, а межпространственные пустоты заполнены воздухом (рисунок 2.12, в).

Законтактная модель структуры композита (рисунок 2.12, в) считается нестабильной и весьма критичной, это является следствием, незначительного содержания растворной части, и значения влажности формовочной смеси. Критическое значение влажности способствует появлению резко выраженного экстремума на кривых, показанных на рисунок 2.10 и 2.11 для сырьевой смеси состава 1:1:5. Именно в композитах с законтактным типом

структуры количества связей, воспринимающих постоянные нагрузки незначительно, а в системе возникают внутренние напряжения, сконцентрированные в точках непосредственного контакта, все это в комплексе снижает прочностные и деформативные свойства материала [318].

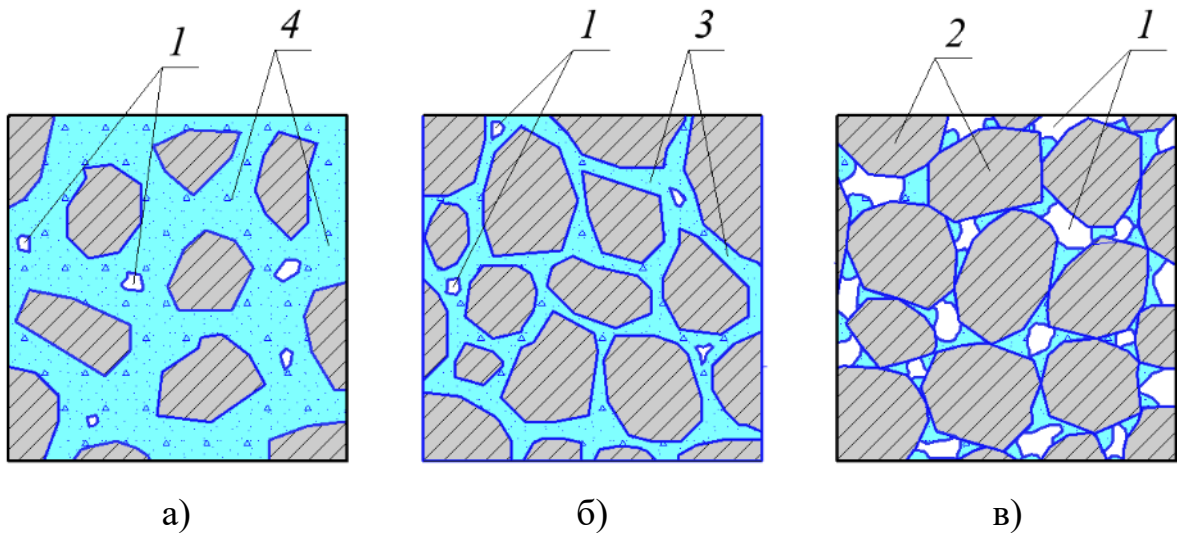


Рисунок 2.12 – Топологические модели структур композитов:  
1 – межпространственные пустоты; 2 – зерна заполнителя; 3 – контактный слой; 4 – растворная часть «вяжущее–порошок» в объемном состоянии

Контактная модель структуры композита (рисунок 2.12, б) обусловлена присутствием максимально возможных связей при достаточно оптимальном содержании растворной части. В данном случае, мы наблюдаем взаимодействие зерен заполнителя и порошков–наполнителей, только через межфазовые прослойки растворной части, причем в межпространственные пустоты находятся в меньшем объеме, и клеящего вещества не так много, к тому оно в более тесном состоянии. Эта модель структуры более лучше законтрактной, и по содержанию растворной составляющей, и по значению влажности формовочной смеси. Именно это, и способствует формированию плавных экстремумов на графиках на рисунках 2.10 и 2.11 для составов 1:0,5:3 и 1:0,5:2.

Порфировая модель структуры (рисунок 2.12, а) образовалась из смеси с большим содержанием растворной части (смесь состава 1:0,5:1). Клеящей части, достаточно, она в достатке размещается на частицах заполнителя и минерального порошка. При этом матрица начинает ослабевать, при пониженном содержании влажности в системе, что приводит к замедлению набора прочности и свойств, а в последствии и к их снижению. Данный тип структуры можно считать оптимальным, изменяя содержание минерального порошка в системе можно управлять структурой и свойствами композита. Мы наблюдаем весьма размытый экстремум на графиках зависимости

прочностных показателей от влажности смесей рисунках 2.10 и 2.11.

Таким образом, зная топологические модели структур, есть возможность, варьируя долей растворной составляющей, с использованием минеральных порошков различной природы и степени дисперсности, можно управлять процессами структурообразования МНС и регулировать конкретный спектр свойств.

### 2.3.6 Модели структуры диффузионного слоя вяжущих с минеральными порошками

Установлено [292] минеральные тонкодисперсные порошки, не вступают в химическое взаимодействие с органическими и полимерными связками, в процессе получения строительных композитов. Формирование структуры полимерного композита является довольно сложным процессом полимеризации или поликонденсации синтетической связки, который сопровождается диффузионным адсорбированием высокомолекулярных соединений на активных центрах кристаллизации минерального тонкодисперсного порошка, в результате на поверхности его образуется пограничный слой слоистого строения.

В работах [292, 307] предлагается модель пограничного слоя слоистого строения на поверхности минерального порошка из магматических глубинных пород (рисунок 2.13).

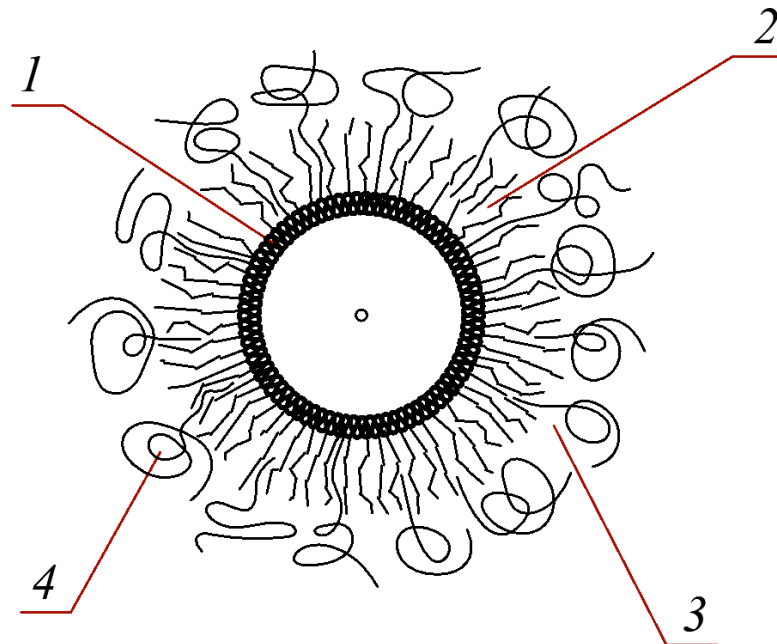


Рисунок 2.13 – Модель пограничного слоя диабазового порошка и полимерной связки:  
 1 – адсорбционный микрослой полимерной связки (1–12 нм); 2 – диффузионный слой полимерной связки (~0,8 мкм); 3 – переходный слой полимерной связки;  
 4 – полимерная связка в объемной фазе

Модель пограничного слоя плотного диабазового порошка и полимерного связующего показывает, что адсорбционный слой отличается невысокой концентрацией полимерной связки, в сравнении с объемом связующего, хотя прочность будет выше. Далее следует диффузионный слой полимерной связки, этот слой будет еще плотней, что обусловлено повышенной степенью кристаллизации, в сравнении с объемом [302]. Переход диффузионного слоя к объемной фазе полимерной связки происходит через дефектный слой, который является переходным этапом, от процессов массопереноса до процессов глобулярного структурообразования [292].

Модель пограничного слоя пористого известнякового порошка и полимерного связующего показывает, в данном случае появляется дополнительным подслоем, за счет пористой структуры порошка, он будет располагаться до адсорбционного микрослоя, в сторону твердой поверхности (рисунок 2.14).

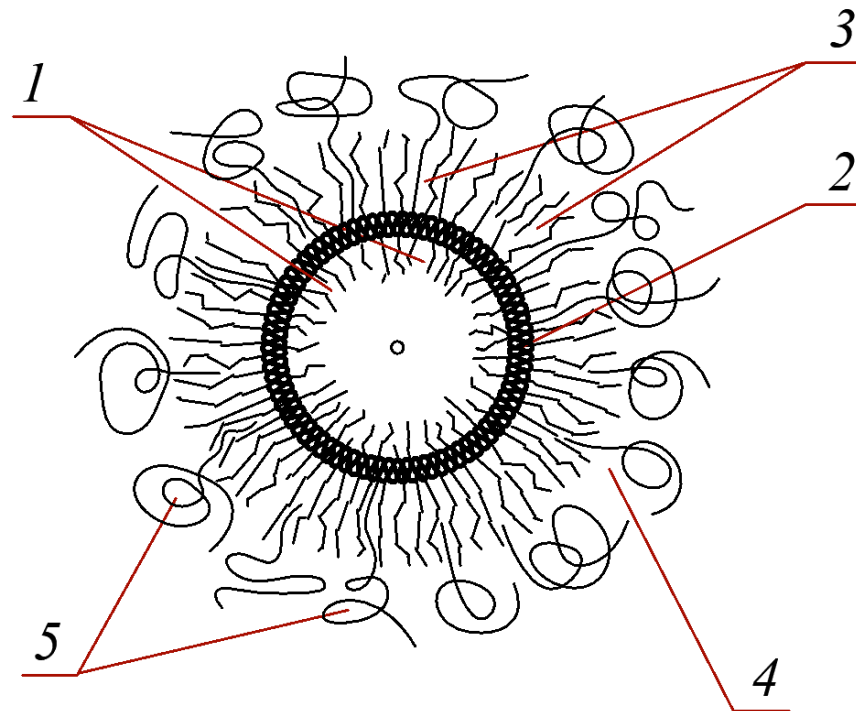


Рисунок 2.14 – Модель пограничного слоя известнякового порошка и полимерной связки: 1 – слой полимерной связки и пористой поверхности зерна порошка; 2 – адсорбционный микрослой полимерной связки (1–12 нм); 3 – диффузионный слой полимерной связки (~0,8 мкм); 4 – переходный слой полимерной связки; 5 – полимерная связка в объемной фазе

Необходимо отметить, что прочность контакта полимерной связки с порошком повысится, за счет сцепления адсорбционных и механических сил.

### 2.3.7 Модели структуры диффузионного слоя вяжущих с активными минеральными порошками

Многочисленные исследования подтверждают [54, 319, 320], что минеральные добавки в тонкодисперсном состоянии в той или иной степени реагируют с составляющими вяжущих и в зонах диффузионного межфазного взаимодействия образуются новообразования с связующими свойствами. Механизм этого взаимодействия можно представить, как наполненные цементные системы, а процесс формирования структуры имеет следующую модель:

Клинкер + вода → кристаллогидраты клинкера

Клинкер + вода + минеральный порошок → кристаллогидраты минеральной добавки

Исключением в данном случае, можно выделить механизм гидратации гипсовых вяжущих в присутствии минерального порошка, продуктами этой реакции будут кристаллы двугидрата сульфата кальция, минеральная добавка играет роль наполнителя, заполняющего поровое пространство и улучшающего структуру и свойства камня [54, 317, 321].

Морфология образованных соединений и строение диффузионной межфазовой зоны и пограничного слоя минерального порошка будет зависеть, конечно же от многих факторов, и, в первую очередь, от самого вяжущего, степени дисперсности его и минерального порошка, природы наполнителя системы. Модель межфазовой зоны в пограничном слое известково–кремнеземистых соединений представлена на рисунке 2.15.

Модель структуры диффузионной пограничной зоны известково–кремнеземистой композиции, довольно изменчива, так как необходимо учитывать многие факторы, такие как, твердость минерала, тонкость помола, продолжительность и условия твердения. Если в качестве минерального кремнеземистого порошка плотные породы, то толщина межфазовой зоны зависит от удельной поверхности добавки, так как это повысит растворимость кремнезема, особенное влияние оказывает повышение температуры, да еще в сочетании с давлением насыщенного водяного пара. Гидротермальная обработка способствует увеличению межфазовой зоны и образованию новообразований в пограничном слое типа гидросиликатов низкой основности CSH низкой основности. Необходимо отметить известково–кремнеземистые композиции на минеральных порошках пористой текстуры и аморфной силикатной природы, такие породы, как диатомит, трепел, опока. Модель структурообразования в пограничном слое будет существенно отличаться от предыдущей, поровое пространство частиц порошка будет наполнено тоберморитподобными новообразованиями, образованными при



химическом взаимодействии кремнезема и гидроокиси кальция.

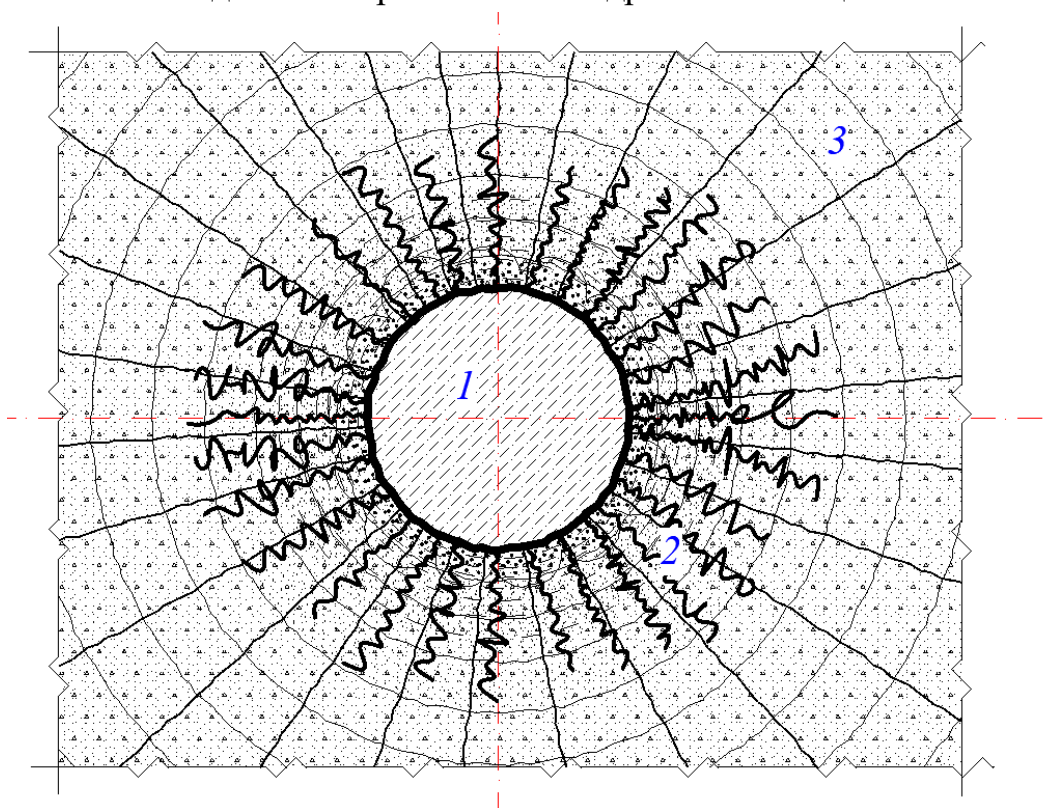


Рисунок 2.15 – Модель межфазовой диффузионной зоны в пограничном слое известково–кремнеземистых соединений:  
 1 – частицы кварцевой муки; 2 – пограничный слой, в виде геля SH+CSH;  
 3 – объемная фаза извести  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,

В МНС минеральные добавки–порошки выполняют многофункциональную роль, и в зависимости от многих факторов можно выделить следующее:

- минеральный порошок–наполнитель является заполнителем цементного камня (микробетон) по В.Н. Юнгу [322];
- минеральный порошок–наполнитель вступает в химическое взаимодействие с образованием новых соединений, является хорошим модификатором структуры, улучшает свойства многокомпонентной системы [152, 157, 294, 295, 323];
- минеральный порошок–наполнитель является кристаллической затравкой вяжущего, используемой при совместном помоле с цементом, активным центром кристаллизации [96].

Установлена модель МНС с минеральным порошком–наполнителем, не вступающим в реакцию с клинкерными минералами, можно наблюдать значительную разницу в размерах частиц минерального порошка и зерен портландцемента (рисунок 2.16).

Топологическая модель многокомпонентной наполненной вяжущей



системы, где функции минерального порошка может выполнять добавка с полидисперсным составом, приведена на рисунке 2.17.

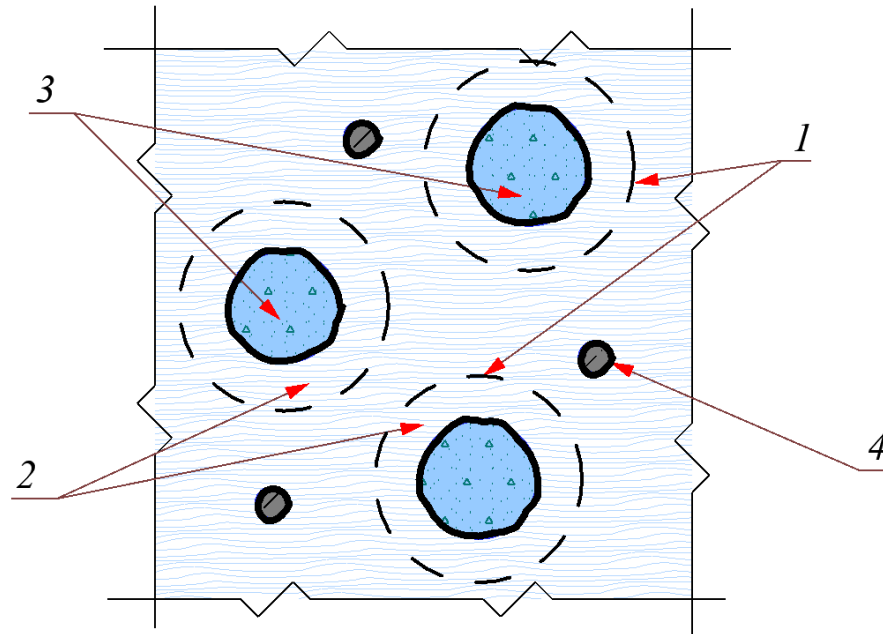


Рисунок 2.16 – Модель МНС: 1 – зерна клинкерных минералов; 2 – прореагировавшая межфазная зона; 3 – непрореагировавшая межфазная зона; 4 – частички минерального порошка, не вступающие в реакцию с клинкерными минералами

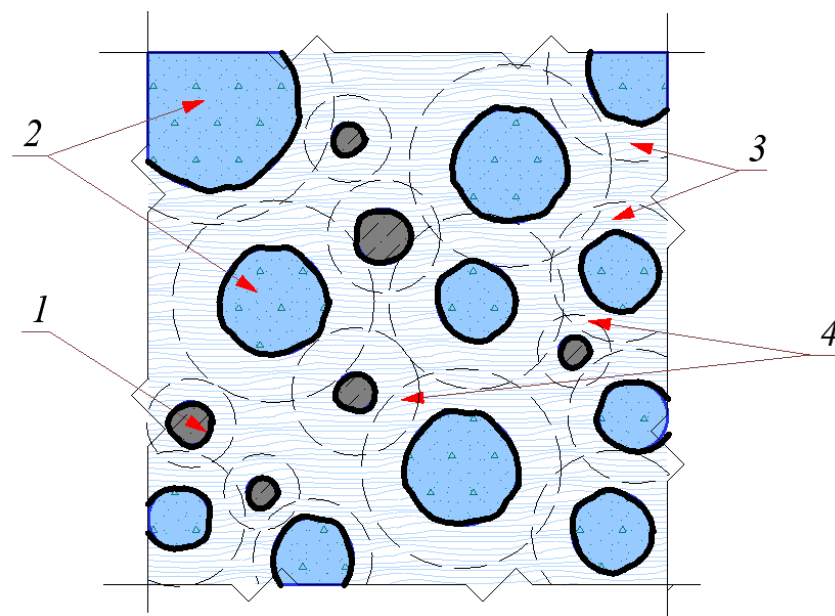


Рисунок 2.17 – Модель многокомпонентной вяжущей системы с полидисперсным порошком: 1, 2 – негидратированные части зерен клинкерных минералов и порошка; 3 – гидратированная часть зерна клинкерных минералов; 4 – межфазовая зона вяжущего и наполнителя

В предлагаемой модели диффузионная межфазовая зона, состоящая из гидратированной клинкерной и минеральной наполненной части, представлена труднорастворимыми гидратными соединениями различной конфигурации, присутствует некоторое количество микропор, разного строения. В зависимости от природы минерального порошка и активности, состав межфазовой контактной зоны будет отличаться. Присутствие минерального порошка на основе кальциево–магниевого карбонатных пород (известняк, мел, известняк–ракушечник, магнезит, доломит) при гидратации с клинкерными минералами, позволит получать такие прочные соединения, как гидрокарбонаты кальция  $\text{CaO} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и магнезия  $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Использование минеральных тонкодисперсных порошков алюмосиликатной природы позволит получать гидрокарбоалюмосиликаты  $\text{CaO} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , гидрокарбоалюминаты  $\text{CaO} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и гидрокарбоферритами  $\text{CaO} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  кальция и магнезия [309].

Минеральные ультрадисперсные реакционноспособные порошки с размером микрочастиц  $1 \cdot 10^{-6}$  до  $1 \cdot 10^{-9}$  м практически полностью вступают в химические реакции с составляющими портландцемента, образуя дополнительные порции низкоосновных тоберморитподобных гидросиликатов кальция и других труднорастворимых новообразований (рисунок 2.18).

Ультрадисперсные частицы минеральных порошков в силу наличия активных центров кристаллизации на своей поверхности усиливают адгезионную прочность между частицами, повышают прочностные характеристики и трещиностойкость, препятствуют усадочным деформациям.

Исследование контактной диффузионной межфазовой зоны является довольно ответственным процессом, так как именно это звено в наполненных композициях определяет адгезионную прочность и прочность системы в целом. Особенного внимания заслуживает такое свойство зоны диффузионного контакта – твердость на микроскопическом уровне.

В работе [324] установлено, что прочность многокомпонентных цементных систем зависит от твердости диффузионного пограничного слоя. Проведенные исследования пограничной диффузионной зоны показали, что твердость на микроуровне на границе с такими порообразующими минералами, как кварц, кальцит, полевошпат, плагиоклаз и др. выше, по сравнению с твердостью объемной фазой, в 3–7 раз и, безусловно, учитываются и условия твердения системы.

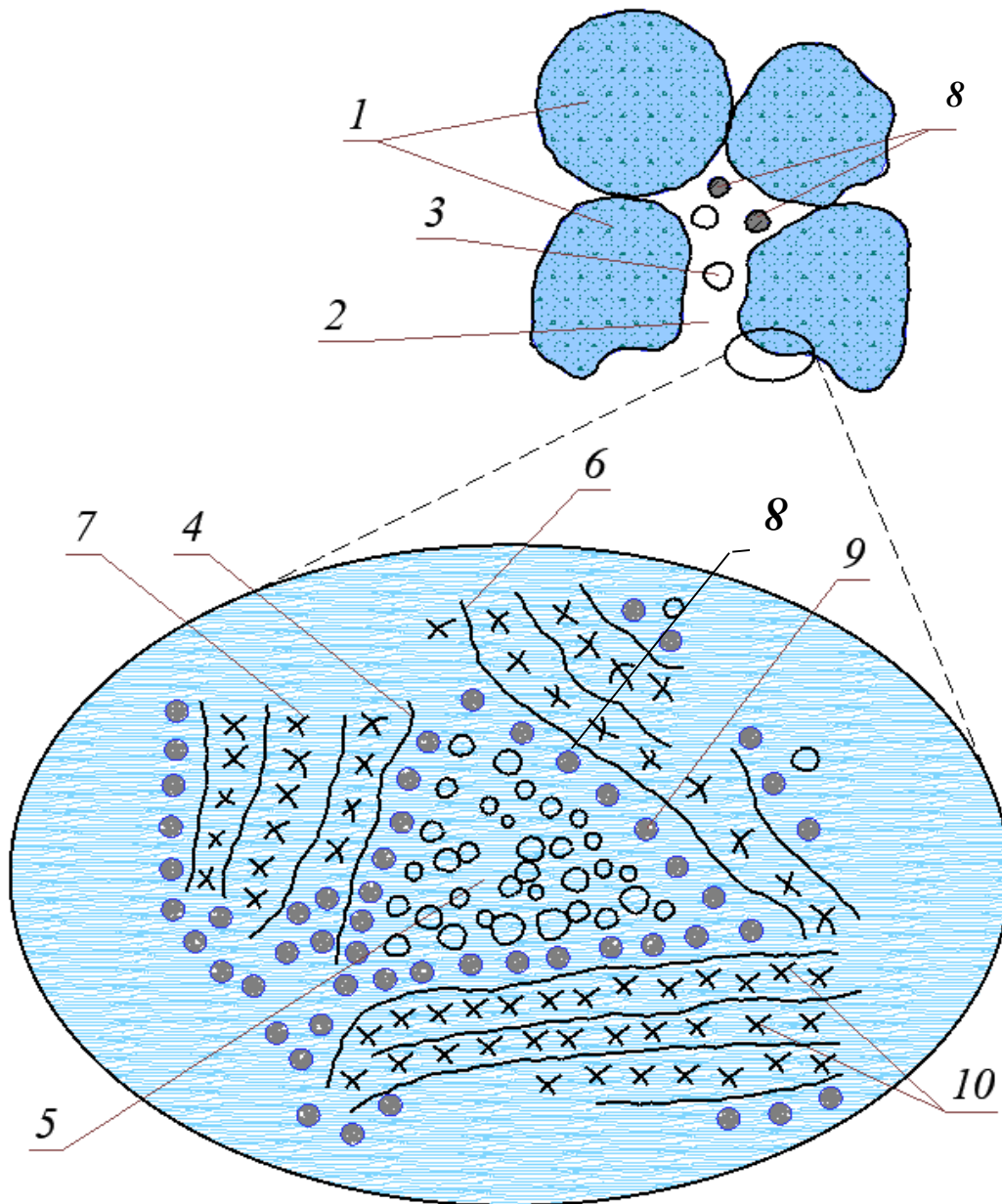


Рисунок 2.18 – Модель диффузионного межфазового геля CSH с использованием ультрадисперсных активных порошков: 1 – частичка геля; 2, 4 – плотный контакт; 3 – поры между частичками; 5 – внутрикристаллизационные микропоры; 6 – водная прослойка; 7 – междукристаллизационная микропора; 8, 9 – частички ультрадисперсного порошка размерами  $(2-200) \cdot 10^{-9}$  м

Из перечисленных минералов, необходимо отметить минеральный порошок из кварцевой муки, который показал максимальную твердость диффузионной межфазной зоны, толщина которой составляет всего лишь 20–40 мкм, при этом этот показатель оставался неизменным на протяжении всего процесса проведения исследования (рисунок 2.19).

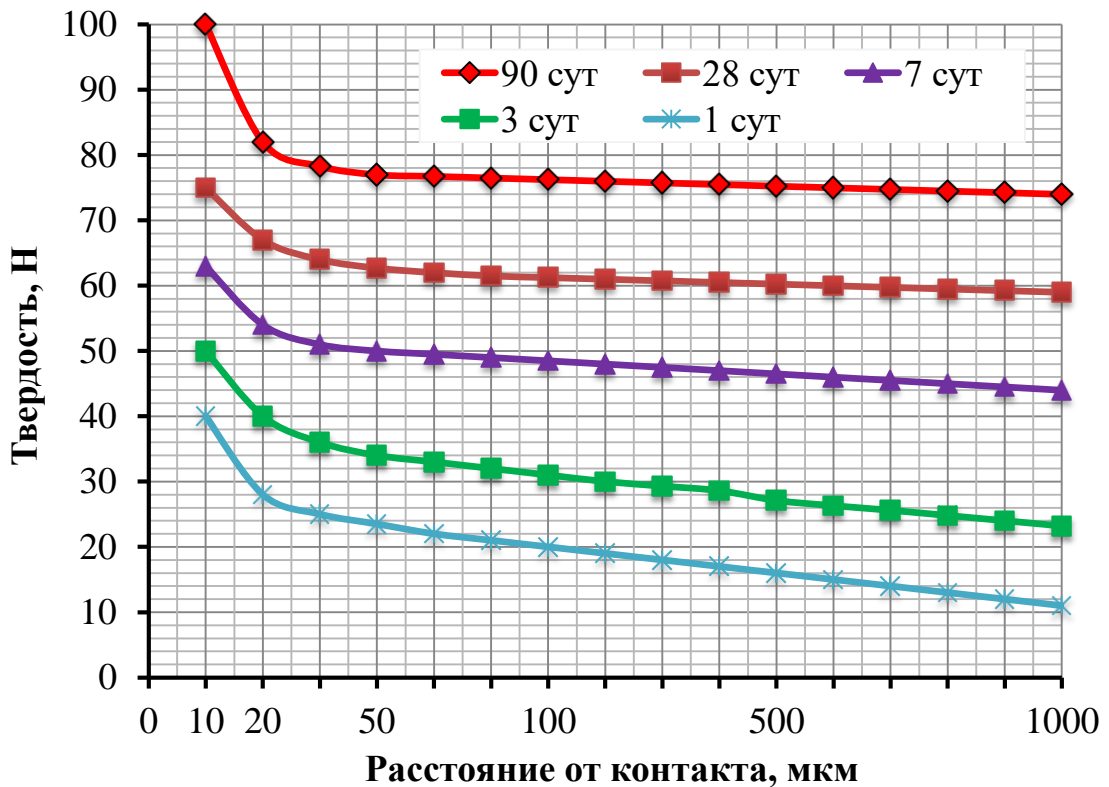


Рисунок 2.19 – Зависимость твердости на микроуровне (Н, кг/мм<sup>2</sup>) от толщины диффузионной межфазовой пограничной зоны

Все представленные топологические модели МНС, дают нам представления о механизме формирования структуры цементного камня, но 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 вторичного и некондиционного сырья, активированных щелочными растворами натрия или калия. В качестве минеральных порошков можно применять отходы черной металлургии, золу–унос, каолиновые глины, эндогенные и экзогенные кислые породы [3, 4, 31, 52, 54, 223, 224, 325, 356].

Образуемые новообразования в диффузионном межфазовом слое будут отличаться от выше исследованных, и продуктами реакций будут гель кремниевой кислоты, гидросиликаты натрия или калия, гидроалюмосиликаты и гидрогранаты натрия и кальция, кальцит. Полученные соединения являются аналогами природных довольно прочных и долговечных минералов, как щелочных и щелочноземельных цеолитов, слюды, гидрослюды.

### **Выводы по 2 главе**

1. Установлена топологическая модель многокомпонентных наполненных вяжущих систем с использованием минеральных порошков, дающая возможность управлять процессами структурообразования и регулировать конкретный спектр свойств.

2. Установлены модели структуры диффузионного слоя в межфазовой пограничной зоне в вяжущей системе с минеральными порошками разной природы, дающие нам представления о механизме формирования процессов кристаллизации и твердения цементного камня.

3. 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 вторичного и некондиционного сырья, активированных щелочными растворами натрия или калия. Образующие новообразования в диффузионном межфазовом слое представлены гелем кремниевой кислоты, гидросиликатами натрия или калия, гидроалюмосиликатами и гидрогранатами натрия и кальция, кальцитом и являются аналогами природных довольно прочных и долговечных минералов, как щелочных и щелочноземельных цеолитов, слюды, гидрослюды.

### **ГЛАВА 3. УСТАНОВЛЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СОВМЕСТИМОСТИ СОСТАВЛЯЮЩИХ ЦЕМЕНТНОЙ СИСТЕМЫ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ И ЩЕЛОЧНОГО ЗАТВОРИТЕЛЯ**

#### **3.1 Теоретические основы совместимости многокомпонентных наполненных вяжущих систем**

Эволюция появления и развития, такого сложного и одновременно простого, искусственного камня, как бетон является примером поиска совместимых материалов, имеющих максимальный эффект от такого сочетания в системе и технологии. Разработка новых научных и методологических подходов в такой многофункциональной синтезированной системе «состав – процесс – структура – свойство» позволит на выходе получить недостижимые ранее показатели строительных композитов. И безусловно, одним из самых важных факторов, влияющих на свойства МНС является совместимость ее компонентов.

Известны многочисленные работы [54, 77, 80, 83, 87, 92, 108 и др.], в которых приводятся достаточно успешные технологические решения задач обеспечения совместимости или снижения несовместимости компонентов бетона: цементы, эффективные в условиях термообработки; компоненты пуццоланового действия для нейтрализации реакции заполнитель–щелочь; специальные добавки, предотвращающие усадку, коррозию арматуры, высолообразование и др.

В настоящее время тенденция развития бетоноведения направлена на разработку мультикомпонентных систем с использованием бинарных порошков–наполнителей в тонкодисперсном состоянии, двух– или трехфракционированных крупных и мелких заполнителей. Использование бетонов на чистом портландцементе утрачивает значимость, мы стремимся получать композиты на смешанных вяжущих с использованием минеральных добавок различного происхождения и высокоэффективных ПАВ [108, 159, 171].

Многокомпонентность системы – это способность комплексного применения гетерогенных дисперсных систем, с целью их единого взаимодействия, с учетом таких факторов, как строение, морфология, состав, свойства, условия твердения, образования структуры и формирования свойств. Следовательно, каждый компонент системы должен быть полифункциональным. А такой аспект, как функция, предусматривает исходное назначение компонентов с учетом дальнейших изменений, происходящих в результате взаимодействия.

Совместимость многокомпонентной системы «портландцемент – химическая добавка» считается наиболее часто встречающейся в настоящее время, так как современное бетоноведение осваивает новейшие суперпластификаторы на основе эфиров поликарбоксилатов и акрилатов. Многочисленные работы в этой области [107, 179, 180, 211, 327] установила факт, что совместимость нужно рассматривать, исследуя реологию смесей с добавками, по показателю сохраняемости достаточно подвижных смесей. Если жизнеспособность бетонной смеси не изменяется через 2–3 часа добавку можно считать совместимой.

Также изучено влияние минералогического и химического составов портландцементного клинкера, удельной поверхности, негативных окислов и др. факторов на реологическую совместимость, которая основывается на электростатическом и/или стерическом механизмах взаимного отталкивания частиц портландцемента, из-за адсорбированных на их поверхности молекулах ПАВ [194, 327].

Вопросы совместимости компонентов МНС зачастую являются противоречивыми, и могут проявляться неуправляемые эффекты, такого плана, как замедленное нарастание прочностных показателей в начальные сроки схватывания, высокое воздухововлечение и прочее. Многокомпонентные системы «портландцемент – ПАВ» носят весьма сложный характер [203, 204, 327], и совместимость можно охарактеризовать, как способность частиц ПАВ при взаимодействии с компонентами цементной системы определять заданные технологические свойства формовочных смесей и бетонов в течение определенного времени.

Исследуя совместимость «портландцемент – ПАВ» с термокинетической точки зрения [207, 327] акцент уделяется содержанию в составе клинкера алюминатов кальция, так как именно оно влияет на степень функционирования ПАВ в системе. Также отмечается влияние сульфатов в комплексе с алюминатами на совместимость с добавками.

В США действует нормативный документ C1679–08 на определение кинетики процессов гидратации гидравлических вяжущих систем [326] на оценку совместимости минеральных и химических компонентов с цементами. В дальнейшем будем надеяться, что вопросы исследования совместимости многокомпонентных систем найдут развития этого направления, тем самым повысится технологическая эффективность.

Рассмотренные выше подходы трактовали вопросы совместимости многокомпонентных систем «цемент–ПАВ», но еще одной достаточно важной является система «цемент – минеральная добавка». Изучение совместимости минеральных добавок–порошков с компонентами многокомпонентной

системы [327] началось в целях экономии клинкерной составляющей наполненных вяжущих. Была доказана эффективность и начато производство песчанистого цемента и смешанного цемента с минеральной добавкой из базальта, известняка, кварцевого песка. Песчанистый цемент [328] приготавливали следующими технологическими приемами:

- 1) тонкое измельчение кварцевого песка и смешивание в определенной пропорции с портландцементом;
- 2) совместное тонкое измельчение портландцементного клинкера с кварцевым песком;
- 3) совместное тонкое измельчение портландцемента с кварцевым песком;
- 4) совместное тонкое измельчение портландцемента с кварцевым песком в водной среде;
- 5) отдельное тонкое измельчение минеральных добавок–компонентов системы и непосредственное введение их в формовочную смесь перед приготовлением последней.

В результате тонкого измельчения кварцевого песка до удельной поверхности 600–700 м<sup>2</sup>/кг, происходит аморфизация его поверхности, повышается растворимость более чем в 130 раз аморфной модификации кварца, даже при температуре 20–22°С, что способствует химическому взаимодействию его с гидроксидом кальция, образующейся при гидратации трехкальциевого силиката, приводя к образованию дополнительного количества труднорастворимых соединений. Но необходимо отметить, что такое взаимодействие будет происходить в условиях гидротермальной, автоклавной обработки.

Также была установлена возможность экономии клинкерной составляющей, не в ущерб прочностных показателей, при использовании в наполнении цемента минеральных порошков кремнеземистой природы, таких как доменные гранулированные шлаки, золы ТЭС, трепел, диатомиты и др. [328]. Разработки и производство бесклинкерных технологий гидротермального твердения нашли развитие, известко–кремнеземистое вяжущее приготавливалось совместным измельчением извести гидратной, мелких кварцевых песков в водной среде.

И последний прием используется при вводе тонкодисперсной золы–уноса при приготовлении в бетонную смесь. Этот прием нашел применение в Великобритании, где многокомпонентные цементные бетонные смеси готовятся с, непосредственным при замешивании, введением тонкодисперсных доменных металлургических шлаков [329].

Перечисленные выше технологические приемы получения МНС,



подтверждают совместимость минеральных добавок – порошков с компонентами, и нашли внедрение в процессе их производства. Если рассмотреть каждый прием по отдельности, то можно отметить, что первый способ получения целесообразен, тех случаях, когда прочностные характеристики материала минерального порошка существенно слабее прочности портландцементного клинкера, доменного гранулированного шлака в шлакощелочной композиции, тонкодисперсного наполнителя алюмосиликатной природы в шлакощелочной системе и т.д.

В работе [166] доказано, что отдельное тонкое измельчение известняка, с получением карбонатной муки, с последующим добавлением тонкомолотого портландцементного клинкера с удельной поверхностью 270–400 см<sup>2</sup>/г способствует повышению прочности строительного кладочного раствора, по сравнению с раствором на основе совместно молотых клинкера и известняка до соответственно той же тонкости помола.

Второй технологический прием нашел применение при совместном помолу портландцементного клинкера, шлака, активной пуццоланы при изготовлении шлакопортландцемента и пуццоланового портландцемента. Также этот способ считается эффективным при приготовлении бесклинкерных шлакощелочных [330] и шлаковых композиционных вяжущих на основе строительной воздушной извести и гипса [151].

Третий прием можно считать целесообразным, когда все компоненты системы «портландцемент–минеральный порошок» характеризуются практически равными показателями по прочности твердости.

Четвертый прием эффективен при производстве бесклинкерных известково–кремнеземистых композиций гидротермальным, автоклавным способом и в технологии приготовления вяжущих щелочной активации тонком измельчением в мокрой среде [331].

Пятый прием применяется в тех случаях, когда заранее приготовленный минеральный порошок с удельной поверхностью 300 – 700 м<sup>2</sup>/кг, добавляют в процессе смешивания формовочных смесей для бетона или раствора [329], и его не домалывают с портландцементом, не измельчают в мельницах совместно с клинкером, и не смешивают с вяжущим.

### **3.2 Возможные способы оценки эффективности минеральных порошков в получении многокомпонентных систем**

Многочисленными исследованиями [54, 55, 57, 60, 104, 107, 110, 113, 147 и др.] установлены зависимости (рисунок 3.1) изменения физико–механических характеристик многокомпонентных систем от таких количественных показателей, как вид вяжущего, вид минерального порошка и

их соотношения.

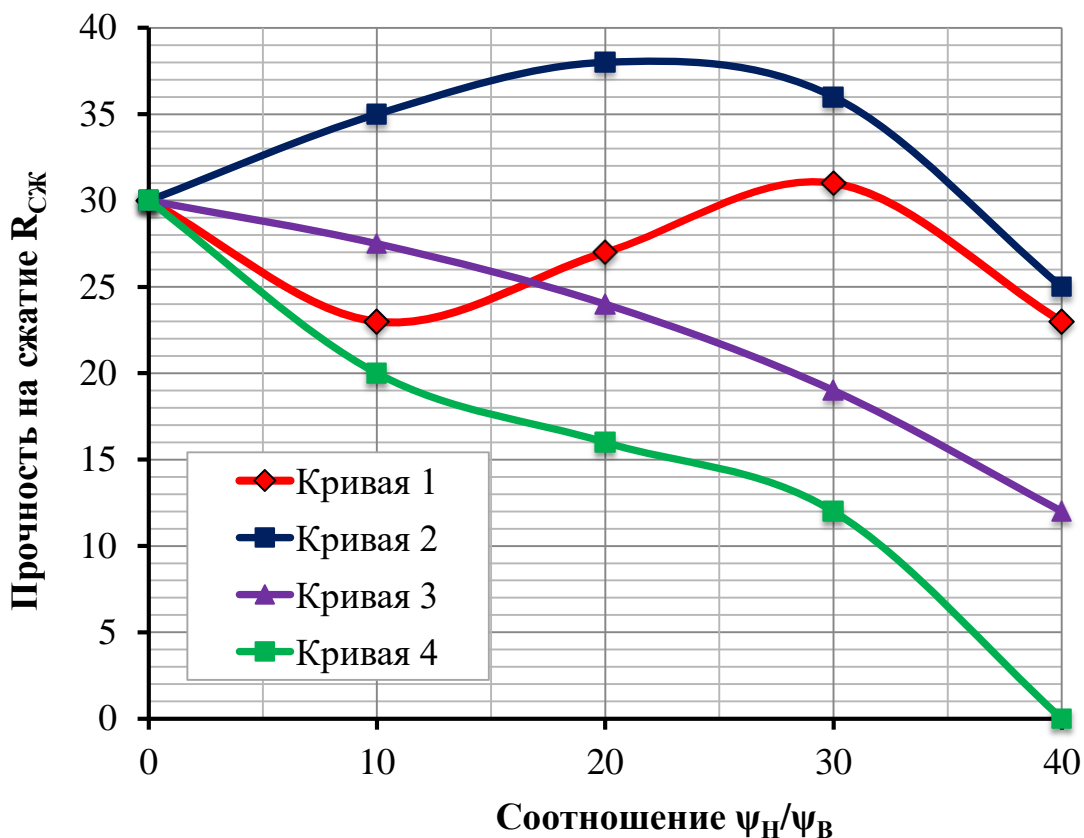


Рисунок 3.1 – Кривые зависимости прочности на сжатие от соотношения «минеральный порошок/связующее» ( $\psi_n/\psi_v$ )

Кривая 1 описывает изменения зависимости прочности на сжатие многокомпонентной системы с цементной, олигомерной, битумной, керамической, металлической матрицы от содержания минерального порошка (рисунок 3.1). При небольшой степени наполнения системы, можно увидеть существенное снижение прочности на сжатие до 22 МПа. Объяснению, такому отрицательному эффекту, может послужить явное нарушение структуры, которое привело к упадку показателя прочности отвержденной многокомпонентной системы. Анализируя результаты работ, можно отметить, что данная закономерность, свойственна в основном для полимерных систем с применением высокомолекулярных связующих [333, 334, 337], металлов и сплавов [335], характеризующихся после реакций полимеризации и охлаждения абсолютно плотной и непроницаемой структурой.

Кривая 2 в виде параболы описывает зависимость прочности на сжатие от содержания и активности тонкодисперсного порошка многокомпонентных систем с использованием матрицы из минеральных вяжущих. Максимум на этой кривой показывает формирование межфазной зоны контакта происходит

при объемном наполнении системы  $\Psi_H/\Psi_B$  от 0,1 до 0,4.

Изменение прочностных характеристик наполненных систем на основе минеральных вяжущих также описываются кривой 3 прямой пропорциональности и экспоненциальной зависимостью  $\Psi_H/\Psi_B$  кривой 4. Необходимо выделить, что все кривые при снижении доли связующего и увеличении содержания минерального порошка направлены вниз, что связано с формированием законтрактной структуры многокомпонентной системы.

Для определения степени эффективности минеральных добавок-порошков в получении многокомпонентных систем и формировании свойств предложен показатель механической активности минеральных тонкодисперсных компонентов в битумных композициях  $K$  [431]:

$$K = P_K \cdot \left( \frac{S_{уд}}{S^*} \right)^m \quad (3.1)$$

где  $S^*$  – показатель суммарной поверхности минеральной добавки-порошка, при котором 1 грамм битума будет полностью в диффузионно-структурированном состоянии;

$S_{уд}$  – показатель удельной поверхности минеральной добавки-порошка, см<sup>2</sup>/г;

$m$  — показатель, определяющий пористость и гранулометрический состав минеральной добавки-порошка;

$P_K$  – показатель свойств битумных композиций в диффузионно-структурированном состоянии.

Показатель механической активности минеральных тонкодисперсных компонентов определяет структурно-механические свойства битумно-минеральных композиций, при оптимальном содержании порошка в тонкодисперсном состоянии [313].

Для определения степени активности [336] многокомпонентных мелкозернистых систем, был введен коэффициент цементирующей эффективности, показывающий влияние минеральных добавок-порошков на прочность бетонных композитов  $K_{цэ}$ :

$$K_{цэ} = \left( \frac{W_D}{W_H} - 1 \right) \cdot \frac{Ц}{МД} \quad (3.2)$$

где  $W_D$ ,  $W_H$  – водоцементные отношения многокомпонентной и традиционной систем, одинаковой прочности;

$\frac{Ц}{МД} = 1$  для минеральных добавок осадочного происхождения;

$\frac{Ц}{МД} = 1,5$  для минеральных добавок вулканического происхождения.

В работе приводятся [336] ориентировочные значения  $K_{ЦЭ}$  для многих минеральных добавок в тонкодисперсном состоянии (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Ориентировочные значения коэффициента цементирующей эффективности

№ п/п	Минеральные добавки–порошки	Коэффициент $K_{ЦЭ}$
1	Зола–унос кислой природы	1,1–1,3 / 0,7–0,8
2	Зола–унос высоко кальцинированная	0,8–0,9 / 0,5–0,6
3	Отвальная зола кислой природы	0,4–0,7 / 0,2–0,3
4	Молотый кварцевый порошок	0,2–0,3 / 0,1–0,6
5	Диатомиты, трепелы, опока	2,0–3,0 / 1,2–1,7

Процесс приготовления многокомпонентной вяжущей системы, требует проведения экспериментальных исследований, которые и позволят выявить оптимальную дозировку минеральных добавок в тонкодисперсном состоянии, эффективный показатель удельной поверхности, также определяют опытным путем. Рекомендуются приготавливать рецептуры бетонных композитов, наполненных минеральной добавкой в системе с цементом  $МД/(Ц+МД)$ :

- осадочные горные породы – 10, 20, 30 и 40 %;
- вулканические горные породы природные и искусственные – 10, 20, 30, 40 и 50 %;
- зола–унос с повышенным содержанием  $CaO$  – 20, 30, 40, 50 и 60 %;
- глинистые минералы: каолинит, монтмориллонит – 4, 8 и 12%.

Расчет водоцементного отношения в многокомпонентных системах осуществляют по формуле:

$$W_D = W_H \left( 1 + K_{ЦЭ} \cdot \frac{МД}{Ц} \right) \quad (3.3)$$

где  $W_D$ ,  $W_H$  – водоцементные отношения многокомпонентной и традиционной систем, одинаковой прочности;

$K_{ЦЭ}$  – коэффициент цементирующей эффективности.

Оптимальная дозировка минерального порошка принимается по максимальному значению прочностных показателей бетонного композита. НИИЖБ предложил более упрощенную оценку эффективности минеральных порошков в многокомпонентной вяжущей связке. И эффективность многокомпонентной системы оценивается возможностью сэкономить дорогой

и энергоемкий портландцемент: За критерий эффективности минеральных добавок  $\mathcal{E}_\phi$  принимается снижение расхода цемента  $\mathcal{E}_ц$ , который определяется по формуле [332]:

$$\mathcal{E}_\phi = \mathcal{E}_ц = \frac{\frac{Ц_1}{R_1} - 0,6 \cdot \frac{Ц_2}{R_2}}{0,4 \cdot \frac{Ц_1}{R_1}} \quad (3.4)$$

где  $\mathcal{E}_\phi$  – критерий эффективности минеральных порошков;

$\mathcal{E}_ц$  – экономия цемента;

$Ц_1$  – расход цемента в ненаполненной системе, кг/м<sup>3</sup>;

$R_1$  – прочность ненаполненной системы, МПа;

$Ц_2$  – общий расход цемента и минерального порошка в наполненной системе, кг/м<sup>3</sup>;

$R_2$  – прочность наполненной многокомпонентной системы, МПа.

Анализ проведенных исследований в этом направлении [110, 308– 311, 315, 316, 317] показал, что эффективней оценивать использование минеральных добавок–порошков в многокомпонентных вяжущих связках, по степени экономии цемента. В зависимости от предлагаемого подхода оценивания эффективности минеральные порошки можно разделить на следующие группы:

- шлаки черной металлургии, позволяющие экономить цемент более 60%;
- зола–унос ТЭС, микрокремнезем и др., позволят экономить цемент до 40 – 60%
- природные минеральные добавки различного происхождения, позволят экономить цемент от 10 – 40%.

Следовательно, эффект от применения минеральных тонко – и ультрадисперсных добавок [338] желателен оценивать по следующим параметрам, таким как прочность бетонного композита и экономия цементной составляющей в системе. В работе [121] в многокомпонентную систему входит и химическая добавка, поэтому необходимо учитывать действие пластифицирующей добавки на изменение свойств композита.

Коэффициент эффективности МНС рекомендуется определять по формуле:

$$K_\mathcal{E} = \frac{R_i}{\sqrt{[Ц_i + 32 \cdot (C_i - C_K)] \cdot 100}} \quad (3.5)$$

где  $R_i$  – предел прочности бетонного композита «цемент – минеральный

порошок – заполнитель – вода» относительно предела прочности бетонного композита «цемент – С–3 – заполнитель – вода»;

$C_i$  – расход портландцемента в вяжущей связке «цемент – минеральный порошок» относительно расхода портландцемента в вяжущей связке с «цемент – С–3»;

$K_{ц}$  – коэффициент  $K_{ц}$ , показывающий экономию портландцемента при использовании добавки С–3:

$$K_{ц} = \frac{C_0 - C_K}{C_0 \cdot C_K} \cdot 100 \quad (3.6)$$

где  $C_0$  — расход портландцемента в композиции без добавки С–3, кг;

$C_K$  – расход портландцемента в композиции с добавкой С–3, кг;

$C_K$  – расход суперпластификатора С–3, кг.

Таким образом, можно отметить, что применение минеральных порошков различной природы с удельной поверхностью в пределах от 300 до 700 м<sup>2</sup>/кг позволит нам экономить цементную составляющую многокомпонентных систем, не в ущерб свойств, при этом коэффициент эффективности от их использования изменяется от 0,8 до 1,9. По показателю эффективности минеральные порошки можно условно разделить на эффективные –  $K_{э} > 1,2$  и неэффективные –  $K_{э} < 1,2$ .

Проведенный анализ позволит установить эффективность использования МНС, для получения строительных композитов, как на основе портландцементных связок, так и бесклинкерных вяжущих активированных щелочным затворителем. И наиболее рациональной можно считать оценку эффективности по прочности бетонного композита с использованием минеральных порошков, к тому же это будет и подтверждением совместимости всех компонентов многокомпонентной системы.

### **3.3 Выявление сырьевого потенциала для получения бесклинкерных цементных систем щелочного затворения**

Республики СКФО являются теми редкими на территории России регионами, которым удалось в силу особенностей ландшафта, удаленности от промышленных и административных центров, низкий уровень экономического и промышленного развития сохранить относительно нетронутыми свой богатейший природный потенциал.

На одной только территории Чеченской Республики горы составляют 27 %, и являются национальным богатством, которое при бережном и разумном отношении может при минимальных вложениях приносить несоизмеримо большие дивиденды (рисунок 3.2) [339, 340].

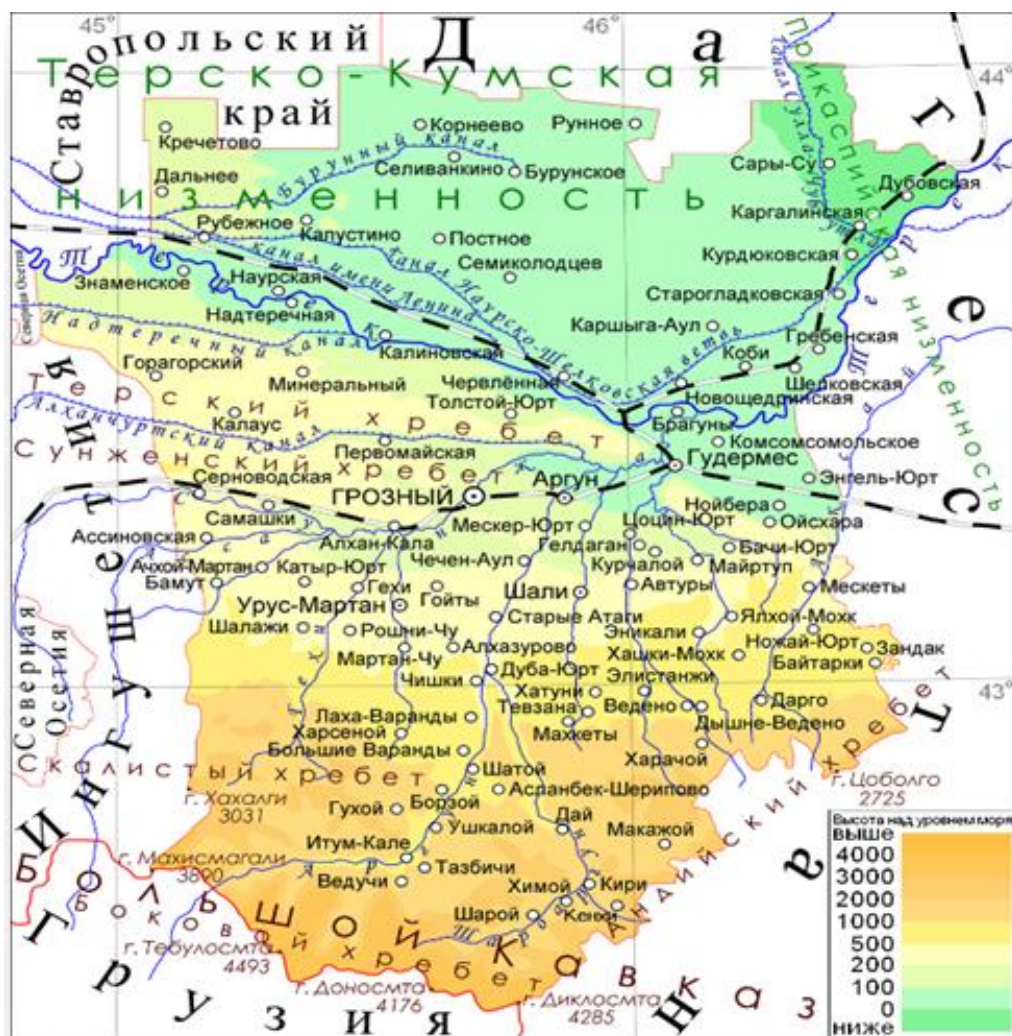


Рисунок 3.2 – Горные территории Чеченской Республики

Чеченская Республика обладает большими запасами природного сырья для развития строительной индустрии (рисунок 3.3). В горных районах сосредоточены запасы цементных мергелей, известняков, опоки, доломитов, крупные месторождения строительных и стекольных песков, известняка-ракушечника, песчаников, в том числе огромные залежи гипсов [340].

Таким образом, природно-ресурсный потенциал гор Чечни позволяет получать многокомпонентные вяжущие системы для получения высокопрочных и долговечных бетонов. В качестве активных минеральных добавок для разработки оптимальных рецептур многокомпонентных бесклнкерных вяжущих связок, с использованием щелочного активатора, исследовались природные горные породы различного генезиса, техногенное и некондиционное сырье.



Рисунок 3.3 – Природные и техногенные ресурсы Северного Кавказа



Исследования макро– и микроструктуры минерального сырья и изучения энергодисперсионного микроанализа проводились с помощью дисперсионно–энергетического спектрометра (ДЭС) растрового электронного микроскопа Quanta 3D 200i с интегрированной системой микроанализа Genesis Apex 2 EDS от EDAX. Обработка полученных спектров осуществлялась при помощи программного ресурса EDAX TEAM.

Образцы материалы прикреплялись на стандартные объектодержатели, далее специальным токопроводящим заземляющим клеем крепились на объектодержатель. Структура минеральных порошков, активного минерального компонента просматривалась (в основном) при увеличениях:

- х 45 – обзорное фото;
- х 150–300–700 – детали исследуемого участка;
- х 1500–2000 – фрагменты деталей исследуемого участка.

На дифрактометре типа Дрон–2 проводили рентгенофазовый анализ с регистрацией результатов испытаний на самопишущем потенциометре при непрерывном процессе. Рентгенофазовый анализ показывает те показатели, которые соответствуют каждой фазе на рентгенограмме с определенным набором пиков различной интенсивности – набор межплоскостных расстояний. Анализ фаз полученных новообразований проводился по специальным табличным данным. Содержание кристаллических новообразований определяли методом внутреннего стандарта, представляющим собой некоторое количество стандартного вещества и сравнение эффективности его с эффективностью линий исследуемого компонента.

### **3.3.1 Минеральные добавки кремнеземистого происхождения**

Минеральный состав природных песков в большинстве случаев резко отличается от минерального состава исходных материнских горных пород, следовательно, это приводит и к изменению химического состава песков. В результате распада материнских кислых кристаллических горных пород, таких как гранит или гнейс образуются аркозовые песчаные породы: пески и песчаники, которые могут быть серого, розового, желтоватого, зеленоватого и других цветов.

Л. В. Пустовалов установил [341], что по мере увеличения расстояния от материнской породы до аркозового отложения можно проследить упрощение минерального состава и постепенное приближение к мономинеральному составу кварцевых песков. Б. М. Гуменский отмечает [342], что полевошпатовые породы выветриваются быстрее бесполевошпатовых; среди

первых легче выветриваются те, в которых полевые шпаты бедны кремнеземом. Породы, содержащие полевой шпат, кварц и слюду, выветриваются быстрее, чем те же породы, но без слюды. Породы, богатые черной слюдой (биотитом), в том числе бесполевошпатовые, выветриваются быстрее, чем содержащие белую слюду (мусковит) [341, 342].

Для определения минерального состава песков можно использовать классификацию [343], предложенную П. И. Фадеевым (таблица 3.2).

Таблица 3.2– Классификация песков по минералогическому составу

Содержание составных частей песка	Главный минерал		Все другие минералы	
	название	содержание, %	преобладающий минерал	содержание, %
<b>Мономинеральные</b>				
Кварцевый	Кварц	90	Не определяет названия песка	10
Полевошпатовый	Полевые шпаты	90		10
Слюдистый	Слюды	90		10
Роговообманковый	Роговая обманка	90		10
<b>Полиминеральные</b>				
Кварцево–полевошпатовый	Кварц	50–90	Полевые шпаты	10–50
Кварцево–слюдистый	–	50–90	Слюды	10–50
Кварцево–роговообманковый	–	50–90	Роговая обманка	10–50
Полевошпатово–кварцевый	Полевые шпаты	50–90	Кварц	10–15
Слюдисто–кварцевый	Слюды	50–90	–	10–15
Роговообманково–кварцевый и т. д.	Роговая обманка	50–90	–	10–15
Полевошпатово–слюдистый и т. д.	Полевые шпаты	50–90	Слюды	10–50

Огромные запасы мелких песков располагаются в горных районах Чеченской Республики. Для оценки качества песков месторождения Дуба–Юрт (рисунок 3.4) были проведены исследования по определению зернового состава и свойств для выявления эффективности их использования в строительстве. Результаты исследований приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Показатели качества песка месторождения Дуба–Юрт

№ № п/п	Наименование основных показателей	Фактическое значение		
		Размер сит, мм	Частные остатки на ситах, % по массе	Полные остатки на ситах, % по массе
1	Зерновой состав:  Частные и полные остатки на ситах, % по массе	5,0	0,0	0,0
		2,5	0,0	0,0
		1,25	0,3	0,3
		0,63	0,7	1,0
		0,314	34,0	35,0
		0,16	59,6	94,6
		< 0,16	5,4	100,0
2	Модуль крупности песка	1,3 (очень мелкий песок)		
3	Содержание пылевидных и глинистых частиц, %			
4	Содержание глины в комках, %			
5	Истинная плотность зерен, кг/м <sup>3</sup>			
6	Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>			
7	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>			
8	Пустотность песка, %			



Рисунок 3.4 – Месторождение Дуба–Юртовских мелких песков

При разрушении изверженных пород на первом этапе образуется полиминеральная порода, которая близка к ним по минеральному составу— граувакка. Л. В. Пустовалов рассматривает граувакку и аркоз, как

промежуточной стадией длительного процесса образования чистых кварцевых песков [341]. Цвет граувакки — белый, серый, желтый, бурый и т. д. Наиболее часто граувакки и аркозы представлены песчаниками и песками. В состав природных песков входит большое количество минералов, основными из которых являются кварц, полевые шпаты, кальцит, слюда. Реже встречаются такие минералы, как глауконит, ангидрит, роговые обманки, доломит, авгит, диопсид, циркон и др.

Визуальный анализ с помощью бинокулярного микроскопа установил, что данные пески светлого, а местами серовато-желтоватого цвета. Преимущественно они представлены зернами белого, прозрачного и замутненного кварца. Изучение частиц природного песка месторождения Дуба-Юрт методом сканирующей электронной микроскопии (рисунок 3.5), показало, наличие зерен неправильной формы с овальными, сглаженными контурами, в небольшом количестве присутствуют остроугольные обломки.

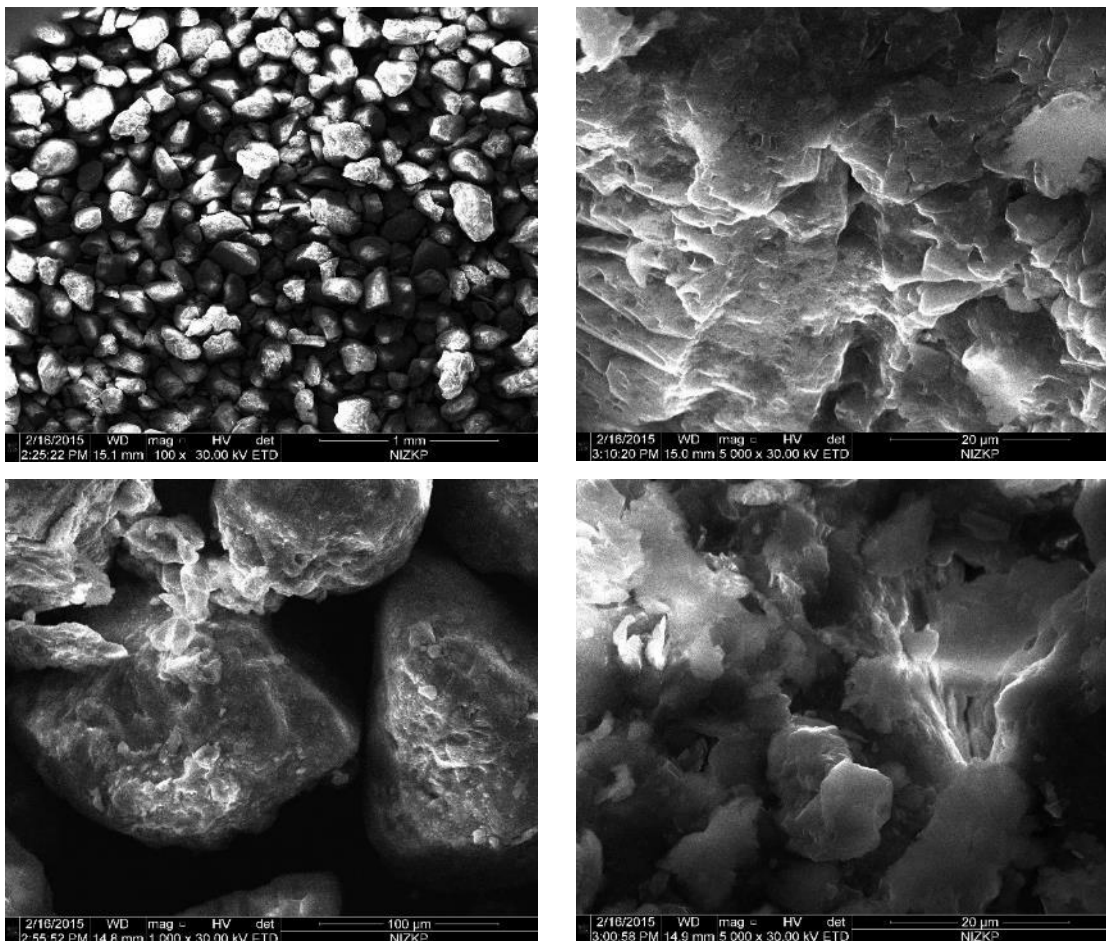


Рисунок 3.5– Микрофотография зерен песка месторождения Дуба-Юрт

В объеме песка присутствуют такие рудные минералы как ильменит, рутил, магнетит, гематит. Поверхность зерен кварца местами имеет промазки

каолинита. Так же обнаружено наличие отдельных изометричных зерен альбита и микроклина, незначительные прослойки слюдистых минералов. Местами частицы кварца имеют каверны выщелоченных полевых шпатов. Химический состав зерен кварцевого песка в % по массе:  $MgO = 6,32$ ;  $Al_2O_3 = 14,99$ ;  $SiO_2 = 73,83$ ;  $K_2O = 1,83$ ;  $CaO = 0,60$ ;  $Fe_2O_3 = 0,97$ ;  $SO_3 = 0,14$ ;  $TiO_2 = 1,32$ .

Таким образом, исследуемый природный песок месторождения Дуба–Юрт по минералогическому и химическому составу можно назвать полиминеральным кварцево–полевошпатным, в составе которого преобладают кварц до 82 %, полевые шпаты до 14 %, слюда до 2 %.

### 3.3.2 Минеральные добавки кварцево–полевошпатного происхождения

Следующей минеральной добавкой для получения многокомпонентных бесклнкерных вяжущих связок, активированных щелочным затворителем, являются отходы камнепиления песчаника, которые в настоящее время имеются в большом количестве в Веденском районе Чеченской Республики на территории камнеобрабатывающего завода (рисунок 3.6).



Рисунок 3.6 – Песчаник Веденского района ЧР:

а – месторождение песчаника; б – отходы в виде скола, штыба, получаемые при обработке песчаника

Песчаник – грубообломочная порода осадочного происхождения, которая представлена однородными, местами слоистыми агрегатами размером от 0,1–2 мм, прочно сцементированными минеральным веществом

Различают песчаники олигомиктовые и полимиктовые. К первым

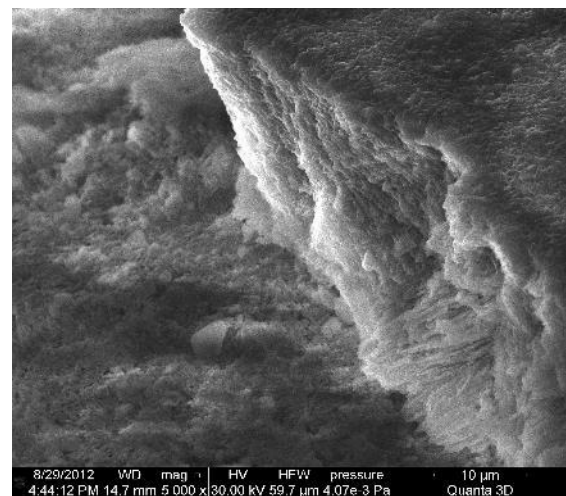
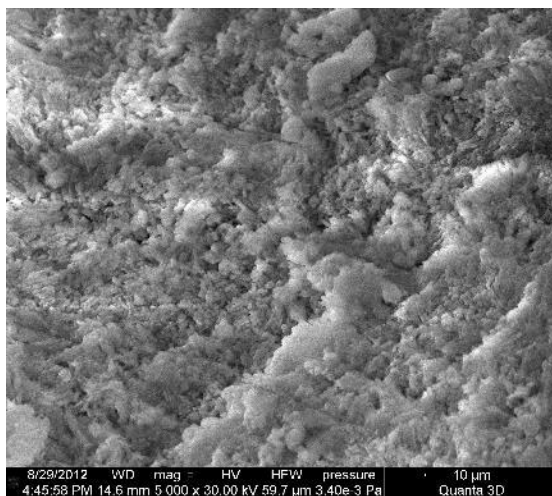
относят кварцевые песчаники, полевошпато-, слюдисто-, глауконито-кварцевые, в составе которых содержится до 90 % кварца. Ко вторым относят аркозовые песчаники, в которых наблюдается заметное преобладание полевых шпатов над кварцем.

Свойства и минералогия песчаника определяются физической природой цементирующего вещества:

- опаловый, халцедоновый цемент — высокую твердость и прочность;
- гипсовый, глинистый, мергелистый или известковый цемент — среднюю твердость (легко чертится ножом с появлением царапины);
- глинистый цемент — малую прочность (порода рассыпается от мороза и влаги, размокает в воде);
- мергелистый или известковый цемент — активное вскипание под воздействием HCl.

Визуальный анализ установил, что исследуемый песчаник белого и местами светло-серого цвета, это дает нам возможность считать данный материал чисто кварцевым песчаником, так как присутствие в составе гидроксида железа придавало бы песчанику ржаво-бурую окраску. Изучение частиц песчаника методом сканирующей электронной микроскопии (рисунок 3.7), показало, что песчаник имеет плотную, кварцевую, от мелко- до среднезернистого структуру.

Наблюдается косая и горизонтальная слоистость, что является результатом перемены гранулометрического состава породы, прослойками слюды, мелкого растительного детрита по плоскостям наслоения. Минеральный состав показал, что кварца – 50–90%, полевых шпатов – 10–20%, обломков горных пород от 1–2 до 10%, слюды – 1–5%; цемента – от 4 до 48%.





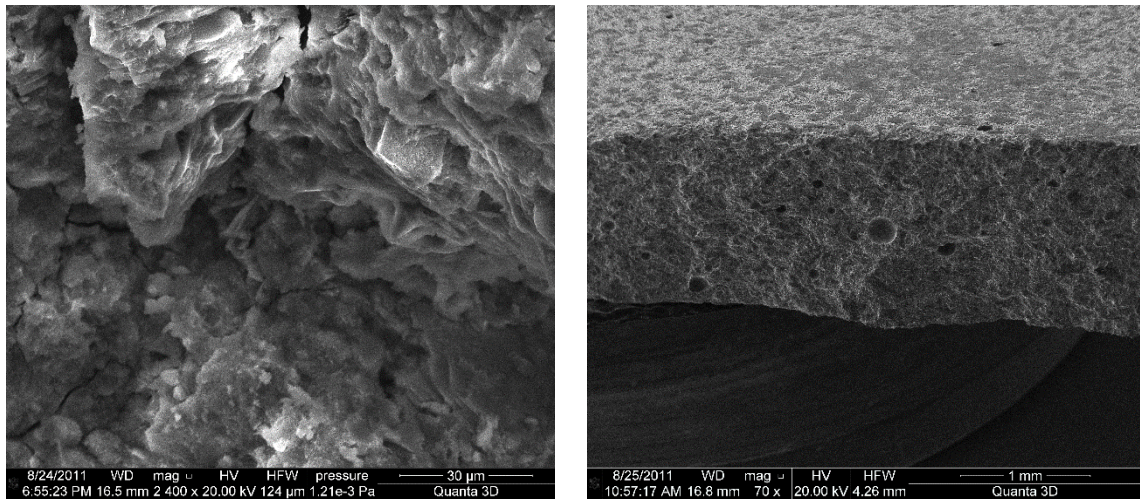


Рисунок 3.7 – Микроструктура песчаника Веденского месторождения

Химический состав зерен песчаника в % по массе:  $ZnO = 0,03$ ;  $Al_2O_3 = 1,93$ ;  $SiO_2 = 66,00$ ;  $K_2O = 0,42$ ;  $Na_2O = 1,26$ ;  $CaO = 29,45$ ;  $Fe_2O_3 = 0,58$ ;  $TiO_2 = 0,32$ .

Таким образом, анализ проведенных исследований отходов камнепиления песчаника показал, что исследуемая добавка образовалась цементированием песчаных отложений различного происхождения при различных условиях образования и является олигомиктовым кварцевым песчаником. Минеральный состав представлен кварцем до 60 %, полевыми шпатами до 25 %, слюд до 6 %, глауконитом 4 %, присутствуют прослойки рудных минералов и глинистых минералов.

### 3.3.3 Минеральная добавка карбонатного происхождения

Для получения для получения многокомпонентных бесклинкерных вяжущих связок, активированных щелочным затворителем, также были исследованы карбонатные горные породы осадочного происхождения. Как говорилось ранее огромные запасы известняков и мергелей крупного Черногорского и Ярыш–Мардынского месторождения практически исчерпаемы (запасы 306,3 млн. т) (рисунок 3.8). Известняк состоит из кальцита или кальцитовых скелетных остатков организмов, примесей кварца, кремния, фосфатов и глинистых частиц.

Визуальный осмотр зерен известняка показал, что порода имеет различный окрас от белого до светло–бежевого цвета, но преобладающим является известняк серого цвета. По структуре известняки подразделяются на мраморовидные, плотные и пористые, текстура однородная и тонкослоистая. По своему генезису известняк делится на группы:

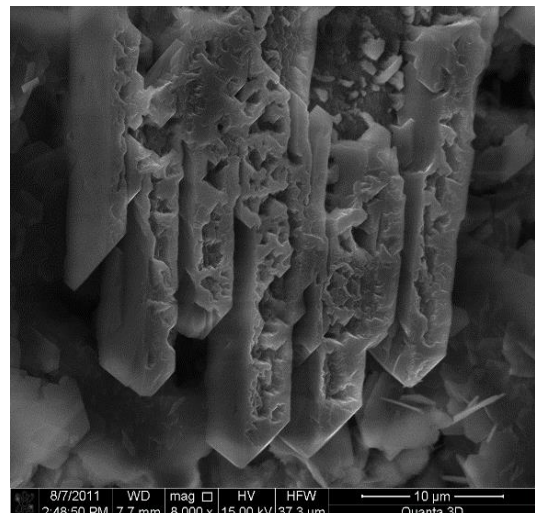
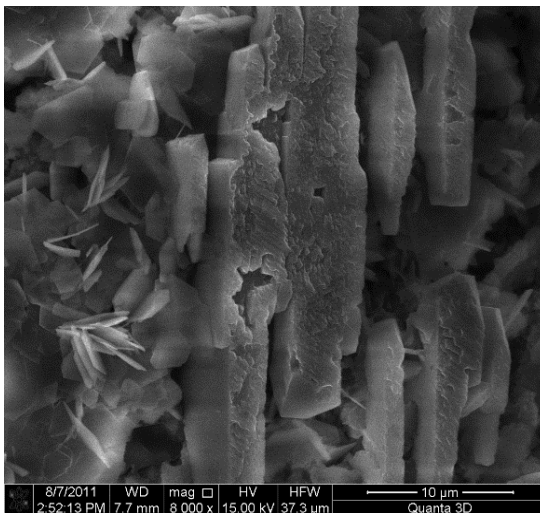
- оолитовый;

- плотный (образующийся из перенасыщенных растворов);
- органогенный;
- коралловый (образующийся при цементации отложений из раковин, скелетов кораллов, организмов);
- глинистый (образующийся из перенасыщенных растворов при выпадении в осадок кальцита вместе с глинистыми минералами).



Рисунок 3.8 – Ярыш–Мардынское месторождение известняков

Изучение частиц известняка методом сканирующей электронной микроскопии (рисунок 3.9), показало, что структура скрытокристаллическая, основная масса представлена слоистыми и окатанными обломками организмов, сцементированных кристаллическим кальцитом. Минеральный состав известняка представлен в основном кальцитом 93 %, но присутствуют также доломит, карбонат железа и марганца (менее 1%), глинистые примеси, в небольшом количестве кварц, опал.





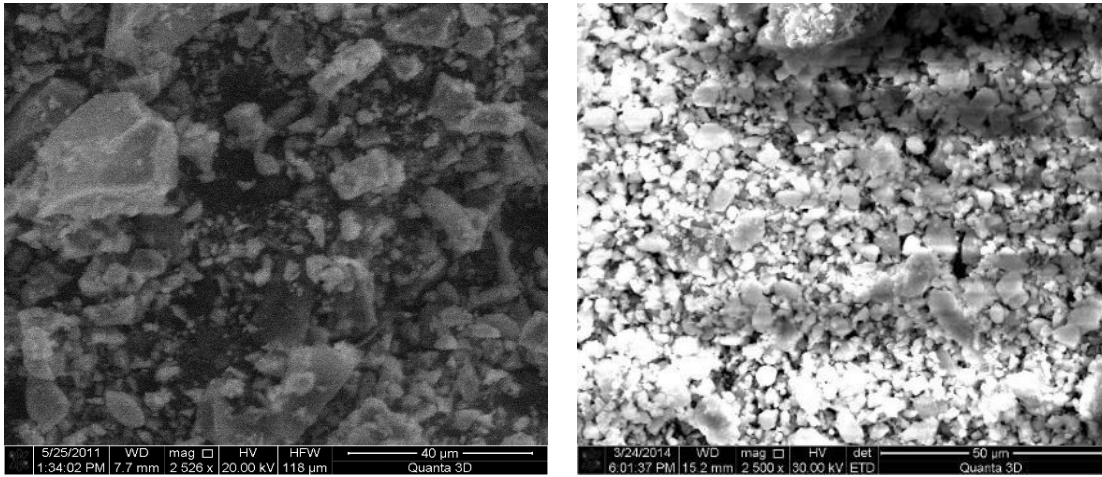


Рисунок 3.9 – Микрофотография частиц известняка

Химический состав зерен известняка в % по массе:  $MgO = 0,72$ ;  $Al_2O_3 = 1,55$ ;  $SiO_2 = 5,05$ ;  $K_2O = 0,60$ ;  $CaO = 90,14$ ;  $Fe_2O_3 = 1,40$ ;  $SO_3 = 0,49$ ; ппп = 0,05.

Таким образом, результаты исследований известняка показали, что исследуемая добавка осадочная порода органо–химического оолитового генезиса, в виде агрегатов сферических или эллипсоидальных оолитов кальцита размером от долей миллиметра до 2–2,5 мм, сцементированных скрытокристаллическим карбонатным веществом. Оолиты имеют концентрически–зональное, реже радиально–лучистое строение, причем в центре каждого из них находится мельчайший обломок раковины, песчинка или зерно кальцита.

### 3.3.4 Добавки синтезированные из карбонатных пород

К карбонатным горным породам относится мергель – осадочная переходная порода от известняков к глинам: 50 – 75 % карбонат кальция, 25 – 50 % глинистых минералов ( $SiO_2 + R_2O_3$ ). В зависимости от состава породообразующих карбонатных минералов мергели делятся на:

- ангидрито–доломитовый мергель, в составе которого преобладают ангидриты и доломиты;
- гипсовый мергель, в составе которого присутствуют примеси гипса в виде тонких прослоек;
- глинистый мергель содержит 45 – 75 % частиц глинистых пород;
- доломитовый мергель, содержит примеси доломита;
- известковый мергель содержит большее количество кальцита в смеси;
- кремненый мергель, или опока состоит из опала с примесями глинистых минералов, минеральных зерен и скелетов микроорганизмов;
- пресноводный мергель состоит из рыхлого, порошкообразного углекислого кальция, обогащенного глиной;

- цементный мергель, идеальная смесь для производства портландцементного клинкера.

В Чеченской Республике близ селения Харачой находится месторождение окремненного мергеля.

Химический состав окремненного мергеля в % по массе:  $\text{MgO} = 1,10$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,47$ ;  $\text{SiO}_2 = 28,7$ ;  $\text{Na}_2\text{O} = 1,09$ ;  $\text{CaO} = 61,53$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2,12$ .

Окремненный мергель характеризуется сбалансированным составом. Одновременное присутствие кальцита и кремнезема благоприятно скажется на свойствах многокомпонентной системы, но термическая обработка при температуре 600 и 700 °С увеличит пуццолановая активность данной минеральной добавки, при взаимодействии с гидратом окиси кальция и водой.

Изучение частиц термоактивированного в муфельной печи при температуре 600 °С и 700 °С окремненного мергеля методом сканирующей электронной микроскопии и рентгеннофазового анализа (рисунки 3.10 – 3.14), показало, что структура частиц пластинчатая (размер частиц менее 1–5 мкм), что на много меньше частичек портландцемента.

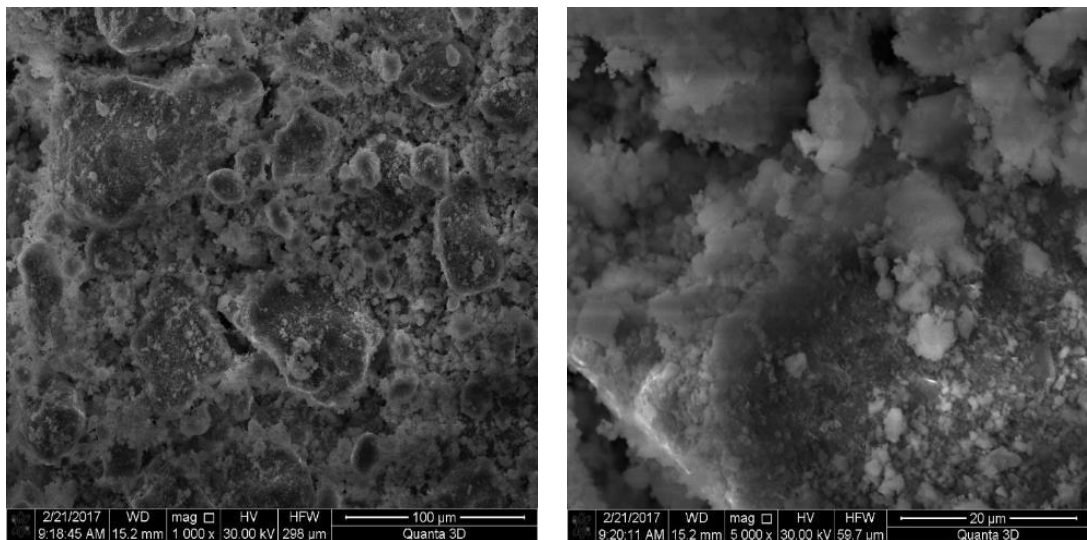


Рисунок 3.10 – Микрофотографии мергеля (600 °С)

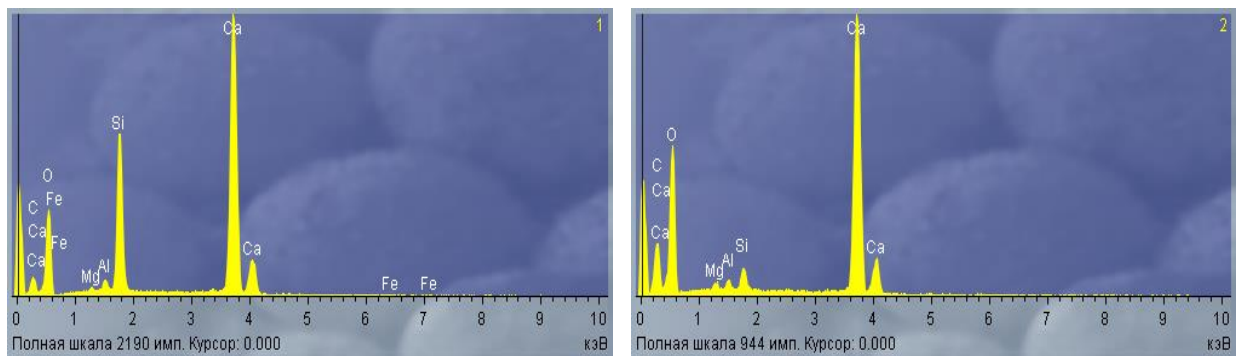


Рисунок 3.11 – Спектры EDX фаз основной массы мергеля (600 °С)

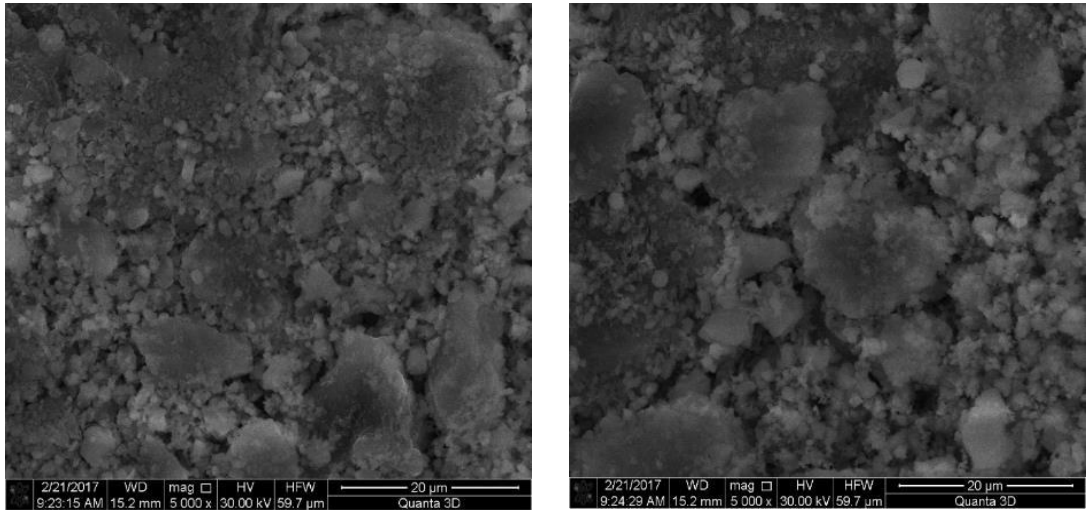


Рисунок 3.12 – Микрофотографии мергеля (700 °С)

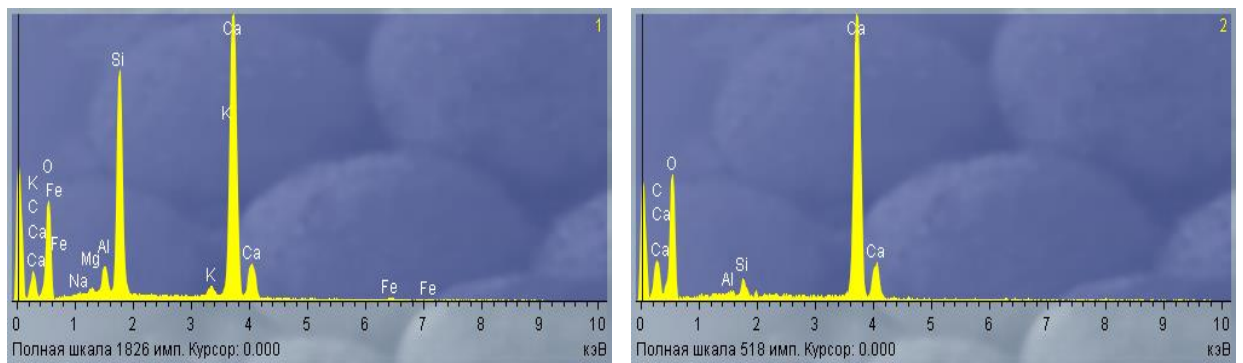


Рисунок 3.13 – Спектры EDX фаз основной массы мергеля (700 °С)

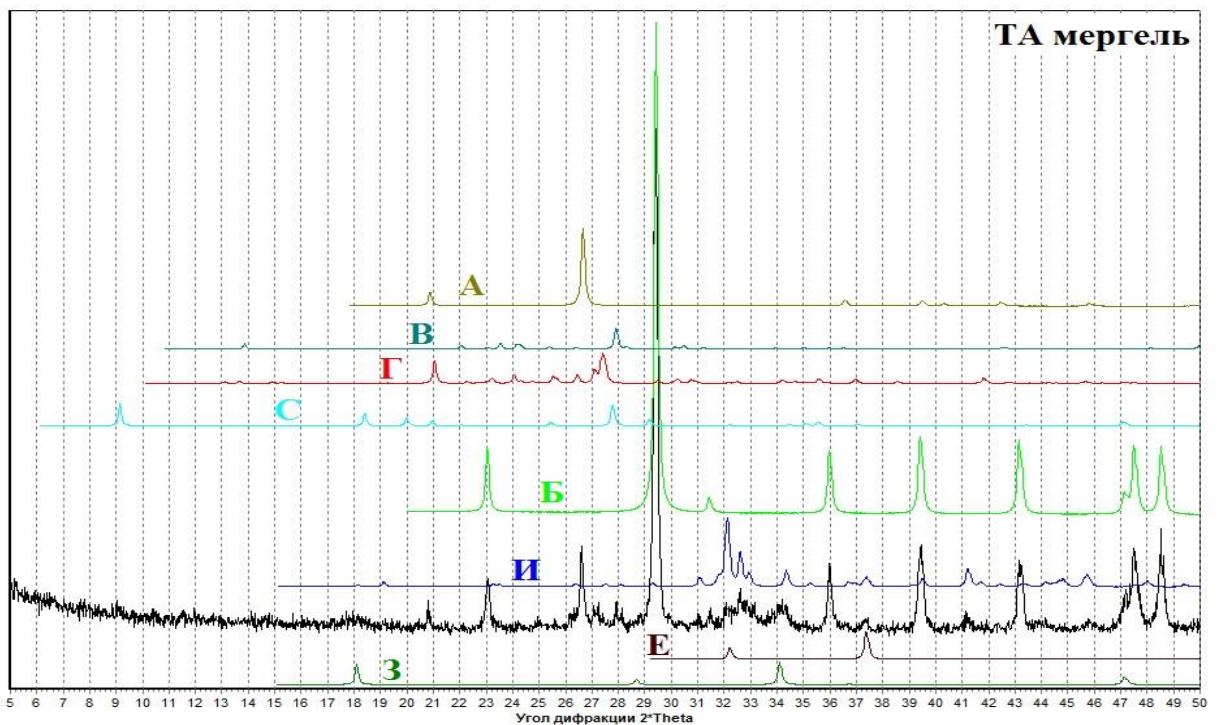


Рисунок 3.14 – Дифрактограмма образца термоактивированного мергеля 700 °С, в сопоставлении с данными базы PDF-2. Приведенные фазы сравнения: А – кварц, Б – кальцит, В – альбит, С – парагонит, З – портландит, Е – оксид кальция, И – ларнит, Г – микролин/ортотлаз



По результатам рентгенофазового анализа в образцах порошка термоактивированного мергеля присутствуют яркие фазы кальцита и менее яркие кварца, в очень небольшом количестве полевые шпаты, вероятнее всего плагиоклазы, на  $\sim 9$  град. пик, примерно соответствует слюдам–гидрослюдам. Есть несколько «размытых» рефлексов, сходных с рефлексами силикатов кальция (типа ларнита) и окисью кальция (яркий пик накладывается с одной из линий предположенного ларнита, вторая не яркая совпадает с галоподобным участком, возможно, связанным с присутствием слабо окристаллизованных или гидратированных предполагаемых силикатов кальция), так же в районе 18 град. есть небольшое гало, которое можно идентифицировать к фазе портландита.

### 3.3.5 Минеральные добавки вулканического происхождения

Минеральные породы вулканического генезиса расположены в Кабардино–Балкарской Республике и в большом количестве. Вулканические породы – являются пирокластическими и состоят из склеенных между собой тонких обломочных продуктов вулканических выбросов и мельчайших пылевидных частиц лавы. Более большие обломки остаются на склонах вулканов, мельчайшие же частицы охлаждаются воздухом и осаждаются на землю в виде вулканического пепла. Если вулканический пепел сохраняет при этом землисто–рыхлое строение, то его часто называют пеплом; если же он в результате вторичных процессов превращается в пористую камневидную породу, – то вулканическим туфом. На рисунке 3.15 показаны месторождения вулканических пород и карьер по разработке вулканического туфа.



Рисунок 3.15 – Месторождения вулканического туфа в КБР

Согласно ГОСТ 8736 [345] определялась удельная эффективная активность естественных радионуклидов, нормативное значение которых

должно быть  $A_{эфф}=370$  Бк/кг. Результаты испытаний на радиоактивность вулканического туфа показали  $A_{эфф}=274,4$  Бк/кг, что подтверждает возможность применения в строительстве.

Текстура вулканических пород поверхностная с характерной волнистой и косой слоистостью. Структура полукристаллическая, стекловидная. Изучение частиц вулканического туфа методом сканирующей электронной микроскопии (рисунок 3.16), подтвердило, кластическую структуру, с обломками стекла, имеющими характерную форму дужек, лунок и совершенно неправильные тонкопористые частицы.

Минеральный состав вулканического туфа до 90 % представлен сцементированным пирокластическим материалом (пыль, пепел, кусочки лавы) и до 5 % глинистыми минералами, выделениями кремнезема, оксидами железа. Химический состав характеризуется преобладающим содержанием оксида кремния и окиси алюминия.

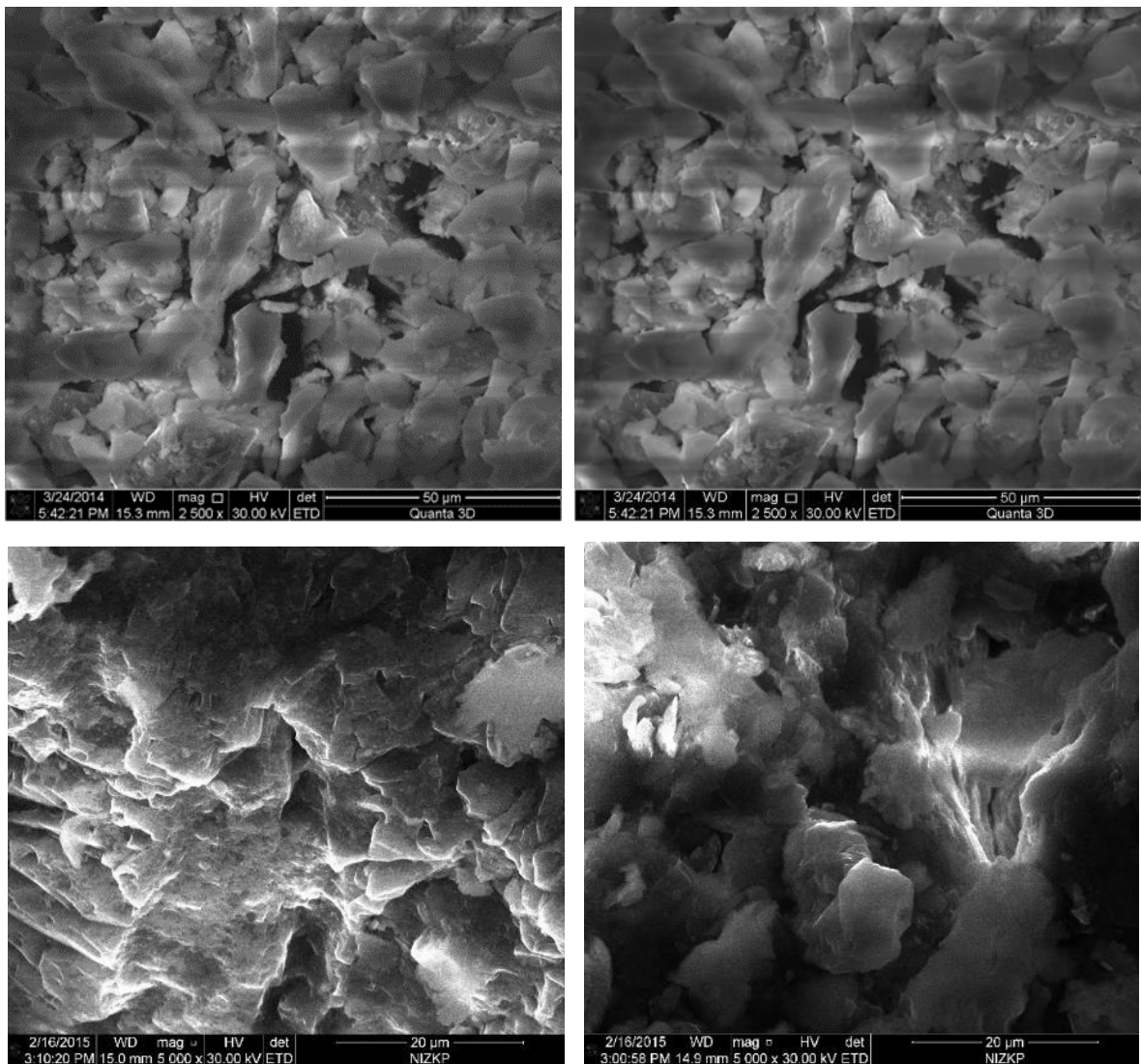


Рисунок 3.16 – Микрофотография частиц вулканического туфа КБР

Помимо этого, в состав камня входят оксиды железа, магния, калия, натрия и других химических элементов в незначительных дозировках. Химический состав вулканического туфа в % по массе:  $MgO = 0,20$ ;  $Al_2O_3 = 13,57$ ;  $SiO_2 = 73,67$ ;  $K_2O = 6,00$ ;  $CaO = 1,79$ ;  $Fe_2O_3 = 1,52$ ;  $TiO_2 = 2,85$ ; ппп = 0,40.

Таким образом, результаты исследований вулканического туфа показали, что исследуемая добавка вулканического происхождения, образовалась в результате метаморфизма магматических пород, путем смешения жидкой лавы с частицами песка и вулканического пепла. Туф имеет широкую цветовую палитру, благодаря чему его используют в качестве облицовочного материала зданий. А отходы переработки камнепиления целесообразно использовать в цементной промышленности, в качестве минеральной добавки для получения многокомпонентных бесклнкерных вяжущих связок, активированных щелочным затворителем.

### **3.3.6 Минеральная добавка из некондиционных барханных песков**

Северные районы республики, Наурский и Шелковской районы имеют своеобразный ландшафт, представленный песчаным степным эоловым рельефом полупустынного типа, покрытым барханными песками, подверженными процессам выветривания [346].

Барханные пески данного региона можно охарактеризовать высокой удельной поверхностью, и относят к классу тонких песков с низким модулем крупности. Площадь, занимаемая барханными песками, составляет до 2 тыс. км<sup>2</sup> и необходимо отметить проблему опустынивания районов, в виду подвижности и не закреплённости исследуемых пород.

Гранулометрический состав барханных песков, показал преобладание частиц пылевидных фракций, размерами менее 0,1 мм. Химический состав частиц барханного песка в % по массе:  $MgO = 2,41$ ;  $Al_2O_3 = 7,81$ ;  $SiO_2 = 59,54$ ;  $K_2O = 1,44$ ;  $CaO = 17,52$ ;  $Fe_2O_3 = 2,60$ ;  $Na_2O = 1,35$ ;  $SO_3 = 0,21$ ; ппп = 7,12.

Минералогический состав барханных песков представлен следующими минералами в % по массе: кварц 60%, полевые шпаты 5%, карбонаты 11,1%, слюда 8%, глинистые минералы 19%, ппп 4,9%.

Визуальный анализ с помощью бинокулярного микроскопа установил, что данные барханные пески светлые, а местами серовато–желтоватого цвета. Преимущественно они представлены зернами белого, прозрачного и замутненного кварца. Изучение частиц барханного песка методом сканирующей электронной микроскопии (рисунок 3.17), показало, наличие

зерен неправильной формы с овальными, сглаженными контурами, в небольшом количестве присутствуют остроугольные обломки.

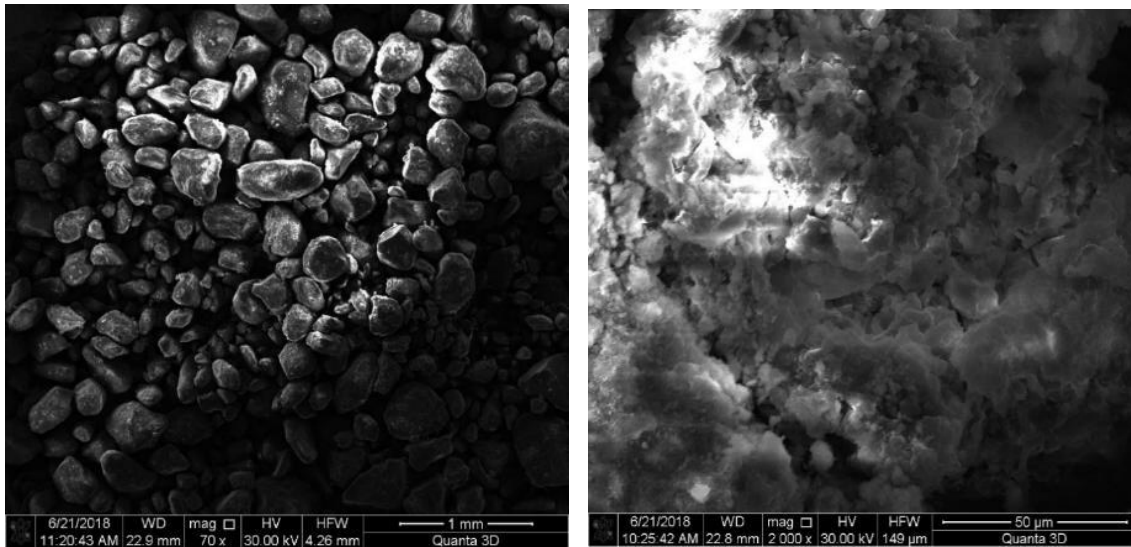


Рисунок 3.17 – Микрофотография зерен барханного песка

Исследуемые барханные пески характеризуются большим содержанием глинистых и пылевидных частиц, такие пески считаются некондиционными, и в строительстве они не нашли должного применения, но эти недостатки можно испытать для получения многокомпонентных бесклинкерных вяжущих связок, активированных щелочным затворителем.

### 3.3.7 Техногенные добавки цементных технологий

Клинкeroобжигательные вращающиеся печи являются основным источником пылевыведения (30 % пылевыноса), связано это с тем, что процесс обжига клинкера происходит по принципу противотока, отработанные дымовые газы увлекают в свой поток тонкодисперсные частицы обжигаемой сырьевой смеси. Установлено, что на производство каждого килограмма клинкера приходится до  $7,5 \text{ м}^3$  отработанных газов с запыленностью до  $70 \text{ г/м}^3$  [14, 20, 99]. А в соответствии с санитарными нормами проектирования промышленных предприятий концентрация пыли в воздухе помещений не должна превышать  $0,04 \text{ мг/м}^3$ , содержание в воздухе окиси углерода не допускается более  $0,03 \text{ мг/м}^3$ , сероводорода — более  $0,02 \text{ мг/м}^3$ . В воздухе, выбрасываемом в атмосферу, концентрация пыли не должна быть более  $0,06 \text{ г/м}^3$  с тем, чтобы при рассеивании пыли в атмосфере за пределами санитарно-защитной зоны среднесуточная запыленность была не более  $0,15 \text{ мг/м}^3$  [360, 364].

Таким образом, чтобы предотвратить вредные выбросы в атмосферу и не навредить природной среде и человечеству, печные газы должны

тщательно обеспыливаются, проходя через систему очистки. Эффективным пылеуловителем можно считать – электрофильтр, степень очистки которого составляет 98–99 %, при запыленности на входе 25–30 %, и допустимой концентрации пыли в выбросах 0,1–0,5 г/м<sup>3</sup>.

В процессе обжига портландцементного клинкера в электрофильтрах, вращающихся печей, скапливается большое количество пыли, как клинкерной, так и аспирационной, поэтому рациональное использование этих продуктов, содержащих определенную долю полноценного сырьевого ресурса, является актуальной задачей индустрии цемента. Необходимо отметить, что повторное использование пыли электрофильтров, возвратом в печь невозможно, так как в ней находится определенное количество щёлочесодержащих примесей, а это негативно скажется на качестве клинкера.

Поэтому представлен возможный способ утилизации цементной пыли для получения бесклинкерных цементов щелочной активации и бетонов на их основе. Возможность проведения данных разработок была оправдана тем, что в Чеченской Республике функционирует с 1974 года цементный завод, и обжиг портландцементного клинкера производят в двух вращающихся печах, с производительностью по клинкеру 1200 тонн в сутки [368]. Нами была исследована цементная пыль, собранная из электрофильтров, расположенных в двух разных частях печи. В холодном конце печи выделяется пыль, называемая аспирационной, по своему составу она схожа с составом исходной сырьевой смеси. В последней горячей зоне печи, на участках охлаждения и галереи клинкерных конвейеров образуется клинкерная пыль.

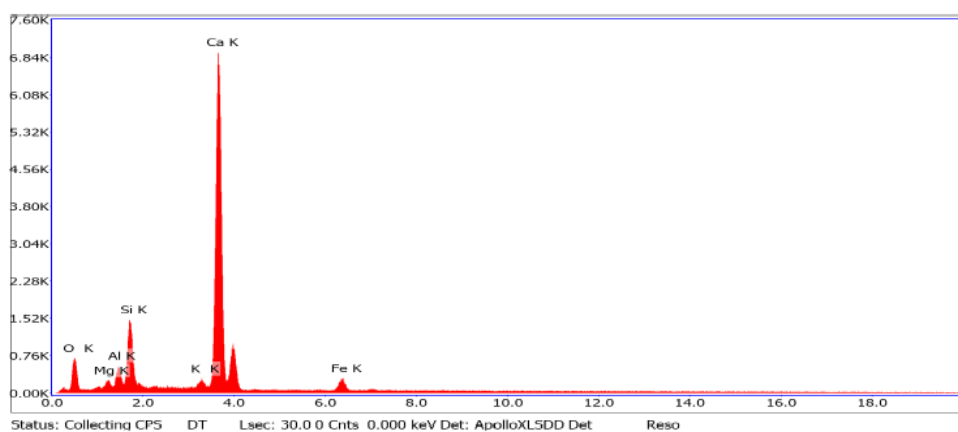
Клинкерная пыль представляет собой порошок темно–серого цвета, довольно абразивный. Тонкость помола, определяемая просеиванием на сите №008, показала остаток 23%. Аспирационная пыль – это порошок светло–бежевого цвета, значительно дисперснее клинкерной пыли, тонкость помола составила 18 %. Удельную поверхность исследуемых порошков исследовали на приборе ПСХ–12 по методу воздухопроницаемости, в таблице 3.4 приводятся свойства отобранных проб.

Таблица 3.4 – Свойства пыли электрофильтров

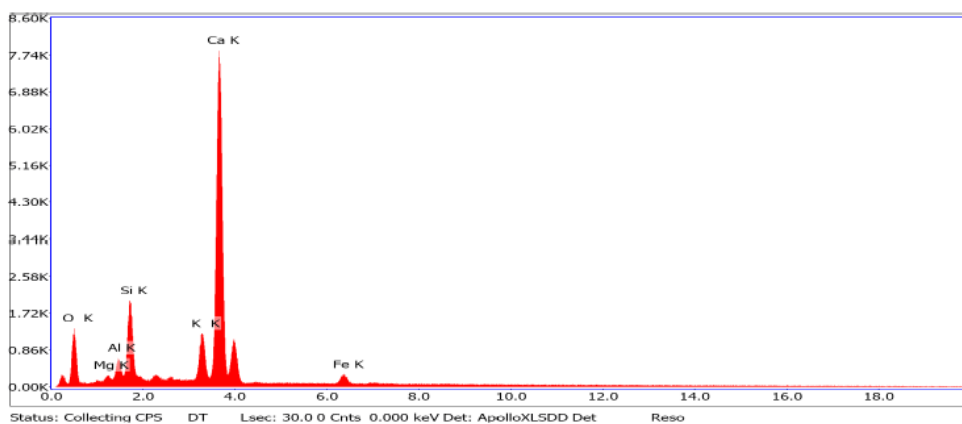
№ п/п	Пыль электрофильтров	Истинная плотность г/см <sup>3</sup>	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг
1	Аспирационная пыль	2,59	1,13	280
2	Клинкерная пыль	3,12	1,24	210



Энергодисперсионный микроанализ исследуемых порошков пыли электрофильтров (рисунок 3.18) показал схожесть химических составов клинкерной (а) и аспирационной пыли (б) соответственно с портландцементным клинкером и исходной сырьевой смеси. Но необходимо отметить, что оксид щелочного металла  $K_2O$  в пробе аспирационной пыли составляет 6,43 %, тогда как в клинкерной он снижается до 1,57 % (таблица 3.13).



а)



б)

Рисунок 3.18 – Энергодисперсионный анализ клинкерной (а) и аспирационной (б) пыли

Химический состав отходов цементной промышленности:

– клинкерная пыль, %:  $MgO = 1,49$ ;  $Al_2O_3 = 4,11$ ;  $SiO_2 = 16,89$ ;  $K_2O = 1,57$ ;  $CaO = 71,64$ ;  $Fe_2O_3 = 4,30$ .

– аспирационная пыль, %:  $MgO = 0,97$ ;  $Al_2O_3 = 4,68$ ;  $SiO_2 = 20,31$ ;  $K_2O = 6,43$ ;  $CaO = 64,15$ ;  $Fe_2O_3 = 3,47$ .

Объяснению этому служит, то, что клинкерная пыль образовалась в горячей зоне твердофазового синтеза вращающейся печи при температурах  $1300\text{ }^{\circ}C$  и выше, здесь и происходит выгорание и разложение оксидов щелочных металлов [364, 368].

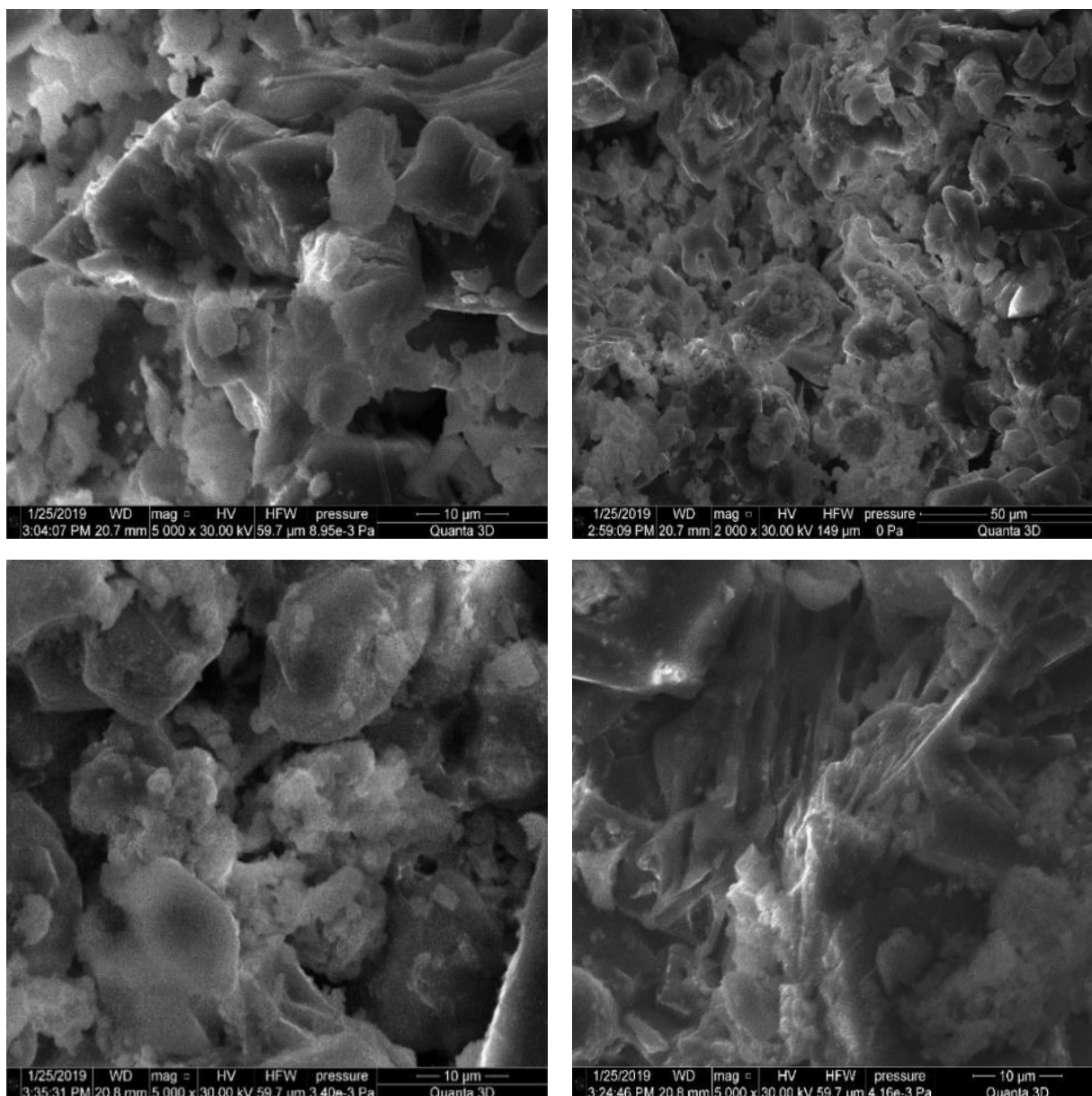


Рисунок 3.19 –Микрофотографии зерен клинкерной пыли, при различных увеличениях

Микрофотографии, полученные с помощью растрового электронного микроскопа, дают нам сравнительный анализ структуры пыли электрофильтров, зерна клинкерной пыли, при увеличении в 5000 раз, представлены крупными объемными частичками с явно выраженной спайностью, мелкими листочками, наблюдается явное присутствие минералов (рисунки 3.19).

Осмотр микрофотографий аспирационной пыли показал, что зерна обладают более рыхлой, пористой структурой, можно наблюдать начальную стадию минералообразования (рисунки 3.20).

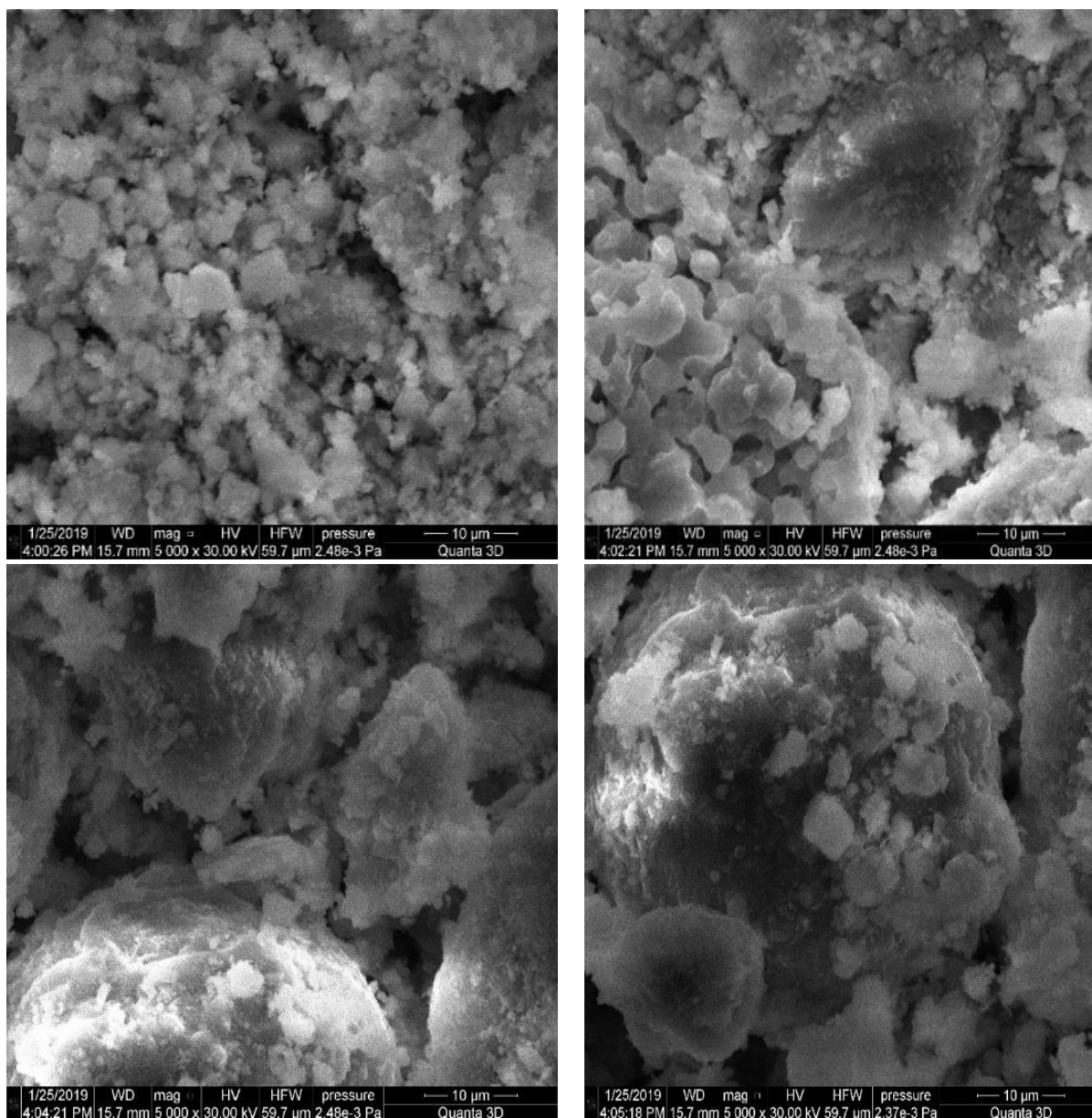


Рисунок 3.20 –Микрофотографии зерен аспирационной пыли, при различных увеличениях

Как отмечалось ранее [364], повторный возврат пыли электрофильтров в технологический цикл не целесообразен, так как химический анализ подтверждает присутствие щелочных металлов, содержание которых по ГОСТ строго ограничено, не более 0,67 %, к тому же установлено, добавление аспирационной пыли в сырьевую смесь, приводит к загустеванию шлама, что затруднит транспортировку последнего в питатели вращающихся печей.

В работе предлагается возможный способ использования цементной пыли – получение многокомпонентных бесклинкерных вяжущих связок, активированных щелочным затворителем.

### 3.4 Активные центры кристаллизации на поверхности минеральных порошков

Согласно классификации [214] минеральные добавки–порошки по энергетическому потенциалу активных центров на их поверхности разделяются на группы:

- тонкодисперсные добавки из кислых пород, характеризующиеся высоким отрицательно заряженным потенциалом, так как на поверхности присутствуют частицы со значительным количеством адсорбционных активных центров в виде ионов  $O^{2-}$  (кварц, гранит, сиенит и др.);

- тонкодисперсные добавки из средних магматических пород, характеризующиеся высоким отрицательно заряженным потенциалом, так как на поверхности присутствуют частицы центров адсорбции  $O^{2-}$  и одновалентных катионов  $K^+$ ,  $Na^+$  (альбит, ортоклаз и др.);

- тонкодисперсные добавки из средних, основных и ультраосновных магматических пород, характеризующиеся более низким отрицательно заряженным потенциалом, в связи с присутствием на поверхности частиц большого содержания центров адсорбции, в виде  $O^{2-}$  и катионов разной активности  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  (базальт, анортит, диабаз и др.);

- тонкодисперсные добавки основных пород осадочного происхождения с высоким положительно заряженным потенциалом, в связи с присутствием на поверхности частиц значительного содержания центров адсорбции в виде катионов  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  (доломит, известняк, мергель и др.);

- тонкодисперсные добавки нейтральной поверхности (тальк, графит и др.).

Увеличение прочностных показателей цементного бетона при использовании тонкодисперсных минеральных добавок объясняется тем, что ультрамелкие частички порошков близки по своим размерам коллоидным и находятся в пространстве между зернами цемента или рядом с ними, образуя адсорбционные активные центры кристаллизации, что приводит к ускорению процесса структурообразования. [16, 17, 152, 159]. К тому же проявляется ультранаполняющий эффект, способствующий увеличению объемной концентрации минерального порошка и снижению порового пространства цементного камня [84].

С.С. Каприелов [104] отмечает, что в наполненной системе с использованием минеральных наполнителей, для усиления ультранаполняющего эффекта необходимо, чтобы частички добавки не создавали бы препятствие на поверхности новых фаз и не мешали синтезу кристаллогидратов. Это возможно при определении оптимальной степени насыщения системы тонкодисперсной добавкой, учитывая его пуццолановую

активность, объем капиллярных пор и пустот, микродефектов.

П.Г. Комохов [347, 348] предлагает управлять процессами формирования структуры и прочности наполненных цементных систем, учитывая их кислотно–основные свойства, а именно присутствие на поверхности активных центров адсорбции (функциональных групп). В соответствии с данной концепцией, активные центры поверхности минеральных добавок разделяют:

- центры с показателем кислотности  $pK_a$  от  $-5$  до  $0$  интенсифицируют гидратацию многокомпонентного вяжущего;
- центры с показателем кислотности  $pK_a$  от  $0$  до  $+7$  незначительно влияют на гидратационные процессы и прочность системы;
- центры с показателем кислотности  $pK_a$  более  $+7$  отрицательно влияют на степень гидратации и прочность наполненной системы.

Доказано, что на поверхности минеральных добавок возможно наличие двух кислотных и основных центров – Льюиса и Бренстеда. Существование этих центров активности в присутствии воды на поверхности определяет реакционную активность минеральной добавки как катализатора твердения и набора прочности, повышает коррозионную стойкость, участвует в электрохимических процессах, включая процессы переноса электрона на поверхности и т.д.

Установлено, что поверхность минерального материала может иметь:

- кислотный центр Льюиса ( $L^+$ ), имеющий свободную орбиталь и являющийся акцептором электронной пары;
- основной центр Льюиса ( $L^-$ ), имеющий на орбиталях электронные пары с большой энергией и являющийся донором электронной пары;
- кислотный центр Бренстеда ( $B^+$ ) имеющий способность отдавать протон ( $H^+$ );
- основной центр Бренстеда ( $B^-$ ) выступает в качестве акцептора.

В присутствии воды кислотные центры Льюиса могут переходить в кислотные центры Бренстеда и наоборот [349, 350].

Установлено, [188, 192, 196, 197, 203] что на поверхностях тонкодисперсного наполнителя и кремнеземистого наполнителя существуют активные центры кристаллизации, которые в какой–то степени способствуют взаимодействию с портландцементом. Поверхность твердого минерального материала – это совокупность центров Льюиса и центров Бренстеда как кислотного, так и основного типа.

На поверхности оксидов кремнеземистой и алюмосиликатной природы Льюисовские центры [200], вступают во взаимодействие с ненасыщенными атомами алюминия. Единого объяснения поведения бренстедовских центров

нет. Одни ученые протоно–донорные функции присваивают протонным гидроксогруппам поверхности, другие — координационно–связанным молекулам воды [196].

Кислотный Льюисовский центр – это свободный уровень электрона атома металла, который способен принимать электронную пару. Центры Льюиса получены в результате двухэлектронных донорных орбиталей атома кислорода на поверхности и химически взаимодействуют с отдачей электронов на энергетический акцепторный уровень атома или молекулы.

Кислоты и основания Бренстеда образуются в результате адсорбции молекулы воды или ее фрагментов на соответствующих центрах Льюиса, являясь, соответственно, донором протона [196].

Кислотно–основные свойства поверхностей проявляются только при присутствии кислот и оснований, то есть соединения, потенциально способные быть кислотой, становятся таковой только в присутствии основания, и наоборот (рисунок 3.21). Способ определения активности наполнителя заключается в выявлении суммарного количества активных кислотных бренстедовских центров по методике ионообмена с гидроксидом кальция. Известно [222], что при этом протекает быстрый эквивалентный ионный обмен  $H^+$  ионов поверхностных силанольных групп кремнезёма на  $Ca^{2+}$ .

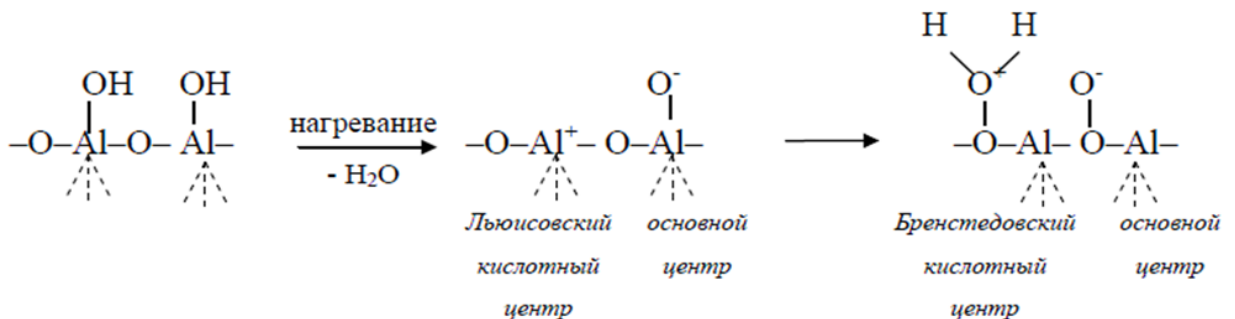


Рисунок 3.21 – Кислотно–основные свойства поверхностных центров

В исследованиях для определения активности поверхности минеральных компонентов применяли способ ионного обмена, потому что на процессы химического взаимодействия с цементом существенное влияние оказываются бренстедовскими кислотными центрами [204].

Проявление поверхностных свойств зерен материала возникает с момента формирования полученной поверхности в результате измельчения и механической активации. При формировании новой поверхности проявляются различные структурные неоднородности на, молекулярном и надмолекулярном уровнях. Молекулярный уровень (кристаллическая структура порообразующих минералов) определяет взаимное расположение, состав и

соотношение атомов на поверхности. Отмечено [200 – 206], что создать существенно прочные адгезионные связи в композиции «цемент — наполнитель» возможно только тогда, если поверхностная энергия наполнителя намного выше, чем цемента.

Повышению реакционной активности наполнителя при его механоактивации способствует его аморфизация, толщина аморфизованного слоя достигает 150 – 400 Å. Именно этот слой порошков быстро дезактивируется на воздухе, так как обладает высокой адсорбционной способностью и взаимной компенсацией появляющихся в процессе механоактивации зарядов.

Для проведения исследований были использованы приготовленные минеральные порошки из горных пород осадочного и магматического происхождения: кварцевый песок, известняк, вулканический туф и окремненный мергель. Также были исследованы отходы цементной промышленности в виде клинкерной и аспирационной пыли электрофильтров.

Для приготовления высокодисперсных порошков из исследуемых горных пород их подвергали тонкому измельчению в течение 1 часа в вибрационной шаровой мельнице ВМ–20 ЭКС.

Через определённые промежутки времени из мельницы отбирались пробы для определения удельной поверхности порошков анализа (при помощи прибора ПСХ–12) (рисунок 3.22).

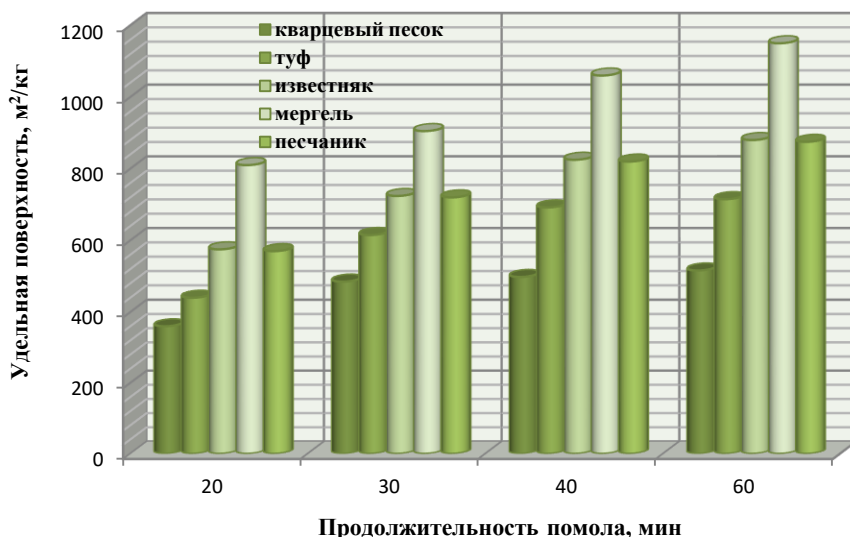


Рисунок 3.22 – Зависимость величины удельной поверхности минеральных порошков от активации в вибрационной мельнице

Измельченный окремненный мергель подвергался термообработке в муфельной печи ПМ–12М2 при температуре 700 °С, после тепловой обработки повторно домалывали в течение 3 минут для активации поверхности. Как

показали исследования, технологический фактор существенно влияет на процесс активации минеральных добавок [363, 364].

Измельчение в вибрационной шаровой мельнице ВМ–20 дает довольно высокий результат по удельной поверхности практически на всех промежутках отбора проб. Можно заметить, что с дальнейшим увеличением продолжительности помола, именно виброактивация может повышать удельную поверхность измельчаемых частиц минеральных добавок.

Теоретические аспекты подтверждают, что использование активированного наполнителя в системе позволит регулировать свойства, процессы структурообразования цементного камня и снизить расход вяжущего. Кроме того, зная о степени активности используемых высокодисперсных минеральных добавок, можно значительно увеличить эффект их применения в составах бетонов [107, 108], оптимизировать расход вяжущего, управлять реологией бетонных смесей и т.д.

Для исследования количества брэнстедовских активных центров кристаллизации на поверхности минерального порошка по методике определения обменной емкости по отношению к ионам кальция [109] был приготовлен насыщенный раствор гидроксида кальция, полученный смешиванием негашёной молотой извести с дистиллированной водой. Раствор хранился от 7 до 10 дней в плотно закрытом герметичном сосуде при температуре 18–20 °С. В течение нескольких дней определялась стабильность активности титрованием 0,1 н раствором соляной кислоты.

На следующем этапе навеску минерального порошка 1–2 г засыпали в коническую колбу, далее туда же помещали 40 мл насыщенного раствора гидроксида кальция. Емкость при этом должна быть плотно закрыта пробкой, чтобы препятствовать проникновению воздуха. Полученную смесь перемешивали в течение нескольких часов. Продолжительность перемешивания зависит от реакции обмена и тонкости помола порошка.

Далее раствор промывали дистиллированной водой и подвергали фильтрованию. В водные вытяжки добавляли индикатор – метилоранжевый, раствор окрашивался в желтый цвет, после этого титровали 0,1 н раствором соляной кислоты до тех пор, пока раствор не окрасился в розовый цвет. Разность объемов кислот израсходованной на титрование насыщенного раствора гидроксида кальция и раствора после взаимодействия с минеральным порошком определяет степень активности поверхности.

Активность центров кристаллизации вычисляют по формуле:

$$\frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,1 \cdot 1000}{m} = [mг \cdot экв / г] \quad (3.7)$$

где  $V_1$  – объем кислоты, израсходованной на титрование 20 мл



исходного раствора гидроксида кальция, мл;

$V_2$  – объем кислоты, израсходованной на титрование раствора после взаимодействия с минеральным порошком, мл;

$m$  – масса навески минерального порошка–наполнителя, г.

Далее определялся коэффициент активности минеральных добавок по методике, предложенной В.В. Строковой [109]. Для этого высушенную навеску сырья, измельченного до прохождения через сито с диаметром ячеек 0,315 мм, помещают в коническую колбу с раствором NaOH. Полученную суспензию перемешивают на встряхивающем столике в течение 10 мин, после чего подвергают тепловой обработке в течение 2 ч при 90 °С в пропарочной камере или закрытой водяной бане. Термообработанную суспензию фильтруют, минеральный остаток трижды промывают дистиллированной водой, затем высушивают до постоянной массы и взвешивают.

Коэффициент активности кремнеземистого сырья рассчитывается по формуле:

$$K_a = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 \quad (3.8)$$

где  $m_1$  – масса исходного сырья, г;

$m_2$  – масса высушенного минерального остатка, г.

Коэффициент гидравлической активности минеральной добавки ( $\Gamma_{AMD}$ ), можно рассчитать по формуле:

$$\Gamma_{AMD} = \sqrt{\ln K_a} \quad (3.9)$$

где  $K_a$  – коэффициент активности минеральной добавки, %.

В таблице 3.5 приведены результаты испытаний на определение количества активных центров кристаллизации, которые показали, что поверхностная концентрация ионообменных центров минеральных порошков изменяется неравномерно и зависит от степени измельчения (рисунок 3.23).

Таблица 3.5 – Активность поверхности высокодисперсных порошков

№ п/п	Минеральный порошок	Коэффициент активности $K_a$ , %	Коэффициент гидравлической активности $\Gamma_{AMD}$	Количество активных центров кристаллизации, мг·экв/г	Удельная поверхность порошков, м <sup>2</sup> /кг
1	Кварцевый песок	22	1,75	21	810

№ п/п	Минеральный порошок	Коэффициент активности $K_a$ , %	Коэффициент гидравлической активности $\Gamma_{AMD}$	Количество активных центров кристаллизации, мг·экв/г	Удельная поверхность порошков, м <sup>2</sup> /кг
2	Вулканический туф	37	1,90	34	905
3	Известняк	8	1,44	12	1060
4	Мергель (700 °С)	62	2,03	42	1150
5	Песчаник	10	1,52	16	1020
6	Аспирационная пыль	78	2,08	57	280

Следует отметить, что наибольшую активность проявляют минеральные порошки на основе аспирационной пыли, вулканического туфа и кремнистого мергеля, обожженного при температуре 700 °С. Это можно объяснить наличием на поверхности указанных минеральных высокодисперсных порошков большого количества обменных центров, значительную часть которых составляют кислоты и основания по Бренстеду [8, 109].

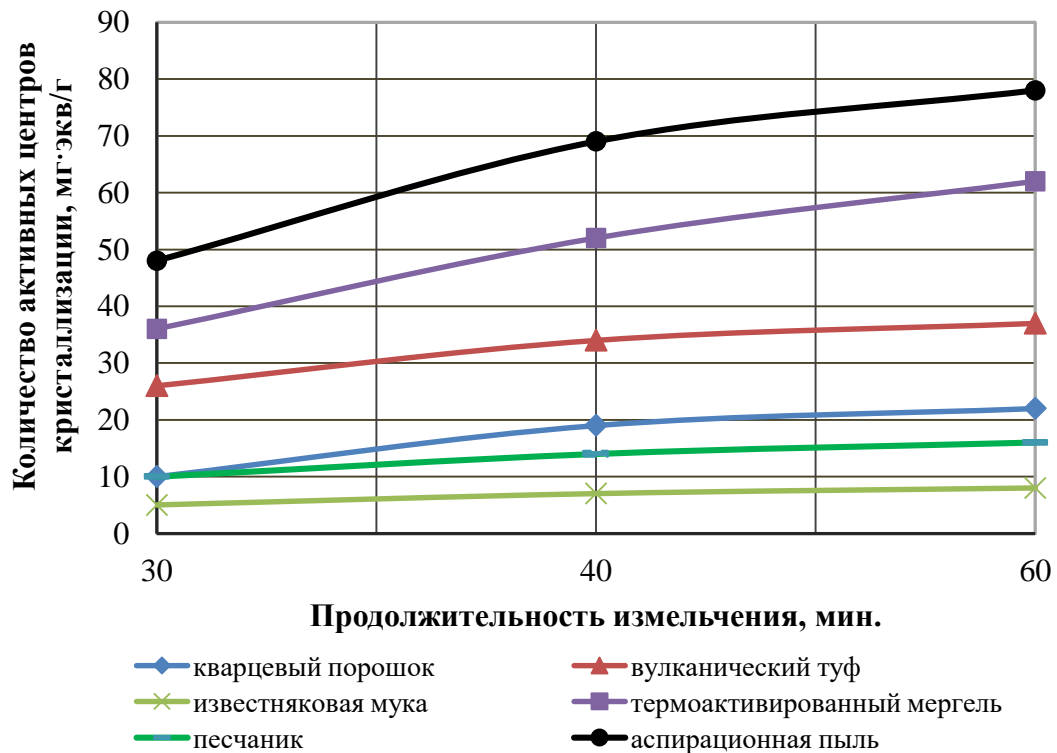


Рисунок 3.23 – Зависимость количества активных центров кристаллизации от продолжительности активации

Что касается пыли электрофильтров, следует отметить, что клинкерная пыль является реакционно активной, при затворении ее водой, она показала активность 21,5 МПа.

Таким образом, анализируя полученные результаты, можно констатировать, что коэффициенты активности, включая количество активных центров кристаллизации, в значительной мере зависят от степени раскрытия дефектов, образующихся при их измельчении, в комплексе все это способствует к увеличению реакционной способности минеральных добавок, применяемых в бетонах в качестве тонкоизмельченных наполнителей.

Правильный выбор минеральных добавок в тонкодисперсном состоянии с учетом их реакционной способности (активности), рациональное их производство и применение будет иметь большое народнохозяйственное значение, поскольку, как показывает практика, приготовление бетонов (особенно высокопрочных, самоуплотняющихся, щелочных и др.) не обходится без использования тонкоизмельченных порошков одного–, двух или даже трех видов.

### **Выводы по 3 главе**

1. Предложены различные технологические приемы для выявления оценки эффективности минеральных порошков в исследуемых многокомпонентных наполненных вяжущих системах.

2. Исследован местный природно–ресурсный потенциал, подтверждающий наличие сырьевого материала различного происхождения, как природного, так вторичного и некондиционного, позволяющего развить направление бесклинкерной технологии.

4. Следует отметить, что наибольшую активность проявляют минеральные порошки на основе аспирационной пыли, вулканического туфа и окремненного мергеля, обожженного при температуре 700 °С. Это можно объяснить наличием на поверхности указанных минеральных высокодисперсных порошков большого количества обменных центров, значительную часть которых составляют кислоты и основания по Бренстеду [8, 109]. Что касается пыли электрофильтров, следует отметить, что клинкерная пыль является реакционно активной, при затворении ее водой, она показала активность 24 МПа.

## ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ И ОБОСНОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И НАБОРА СВОЙСТВ БЕСКЛИНКЕРНОГО ЩЕЛОЧНОГО ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

### 4.1 Условия гидратационной способности многокомпонентной вяжущей щелочной системы

Многочисленными исследованиями подтверждено [3–7, 31, 54, 65, 107, 108, 248 и др.], что основополагающим фактором в процессе формирования структурообразующих элементов, как различных плотных горных пород, так и для всех традиционных минеральных вяжущих является присутствие щелочной среды, создаваемой щелочными и щелочноземельными металлами 1 и 2 группы таблицы Д.И. Менделеева. Такие минералы, как цеолиты и полевые шпаты, в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  образовались, в результате метаморфических процессов в земной коре, в условиях высоких температур, влажности, давлений, выветривания и цементации щелочными соединениями алюмосиликатных горных пород. Но необходимо учитывать, что в щелочных цементах основную вяжущую функцию выполняют соединения щелочных металлов с силикатами, алюминатами, с водой, которые являются намного активнее щелочноземельных оксидов, и создают более сильную щелочную среду [3, 65].

Установлен [3–7, 223, 224, 256, 257] механизм создания долговечных композиций из традиционных цементов, основанный на синтезе кальциевых солей, дающих при гидратации щелочную среду, насыщенную гидроксидом кальция, которая в дальнейшем станет составляющей кристаллизационных образований.

Расположив элементы щелочесодержащих соединений по основности: Cs, Kb, K, Na, Li, Ba, Sr, Ca, Mg, можно обнаружить снижение активности и рН среды слева направо, следовательно, едкие щелочи натрия и калия – это сильные основания, которые и позволяют получать многокомпонентные цементные системы с гидравлическими свойствами [3–7].

Изучение реакционной активности исследуемых соединений, показало, что минералы щелочноземельных алюмосиликатов, силикатов, алюминатов не вступают в реакцию с водой, и для протекания гидратационного взаимодействия необходимо повысить основность дисперсионной фазы, что возможно введением в затворитель щелочного компонента, что должно обеспечить формирование системы с явным приростом прочностных показателей.

В работах Глуховского [31, 65, 241, 259] предлагается классифицировать

гидратационные характеристики щелочных соединений в зависимости от химического и минералогического составов:

- растворы едких щелочей типа  $\text{ROH}$ ;
- соли слабых кислот не кремнеземистой природы типа  $\text{R}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{R}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{R}_2\text{S}$ ,  $\text{RF}$  и т. п.;
- кремнеземистые соли состава  $\text{R}_2\text{O} - (0,5 - 4,0) - \text{SiO}_2$ ;
- алюминатные соли состава  $\text{R}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- алюмосиликатные соли типа  $\text{R}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - (2 - 6) \text{SiO}_2$ ;
- соли сильных кислот, не кремнеземистой природы типа  $\text{RCI}$ ,  $\text{R}_2\text{SO}_4$  и т.п.

Гидратационная способность исследовалась [4, 31, 65, 259] на образцах, нормальной консистенции из доменного гранулированного шлака алюмосиликатной природы, затворенных соответствующими щелочными растворами, с содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$  в вяжущем до 3%, (в таблице 4.1 приводится сравнительный анализ шлакощелочных композиций).

Исследования изменения показателя прочности щелочных композиций в зависимости от вида щелочного раствора показала, что активность вяжущих определяется природой затворителя и достигает максимальных значений в соединениях с щелочных металлов с силикатами высокой основности [259]. Значит, прочностные показатели щелочных систем, зависят от степени растворимости и диссоциации их в воде.

Таблица 4.1 – Результаты определения активности шлакощелочных композиций [4]

Прочность при сжатии, МПа										
Вода	$\text{NaOH}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{NaNO}_3$	$\text{NaF}$	$\text{Na}_2\text{S}$	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	$\text{Na}_2\text{O } 2\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O } 4\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O } \text{Al}_2\text{O}_3$ $2\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O } \text{Al}_2\text{O}_3$
7,5	80	63	55	85	60	130	160	23	10	67

Алюмосиликатные щелочные затворители, как известно в воде не растворяются, но в результате взаимодействия с ней отщепляют слабую концентрацию едкого натра. Алюминаты и силикаты натрия легко растворяются водой и результаты исследований [4, 5, 31, 223, 224] подтверждают их гидратационное твердение, присущее щелочноземельным

соединениям.

Следовательно, дисперсионная щелочная фаза, необходимая для протекания гидратационных процессов формирования цементного камня, будет незаменимым условием, а ранее известные [54, 65, 151, 223, 224, 248, 259, 357] научно – теоретические и экспериментальные подходы в создании гидравлических вяжущих систем на основе оксида кальция, помогут смоделировать алгоритм получения бесклинкерных связок с минеральными порошками щелочного затворения.

#### **4.2 Закономерности процессов протекания структурообразования цементного камня бесклинкерных вяжущих щелочной активации**

Закономерности процессов, протекающих при формировании структуры бесклинкерных вяжущих систем щелочной активации, протекают аналогично процессам образования камня на шлакощелочных цементах, с использованием доменных гранулированных шлаков в тонкодисперсном состоянии [4, 31, 54, 259]. Установлено, что соединения типа Si–O–Si и Al–O–Si в растворе щелочных металлов сильной концентрации, сначала разрушаются, но через определенное время уплотняются, преобразуясь в коллоидном состоянии.

Механизм процесса формирования структуры довольно длительный и сложный. На первой стадии твердения происходит самопроизвольное растворение дисперсных частичек твердой фазы в растворе щелочных металлов. Адсорбционная диспергация приводит к разрушению ионных и ковалентных связей в системах R – O и Si – O – Si и Al – O – Al с последующим преобразованием в щелочные коллоидные растворы. На процесс гелеобразования влияет много факторов, модуль основности реакционных порошков, удельная поверхность, концентрация и природа щелочного компонента. Первоначальный этап и характеризуется образованием диспергационно–коагуляционных растворов, необходимых для формирования начальной структуры. Катион щелочного металла повышает основность рН среды затворения, деструктурирует алюмосиликаты Si – O – Si и Al – O – Al минерального порошка, провоцирует освобождение катиона твердой фазы Ca<sup>2+</sup>. Анионы также занимают определенную роль в структурообразовании, являясь резервом для образования первичных продуктов деструкции алюмосиликаткислородного каркаса, способствуют процессам формированию структуры. Катионы Ca<sup>2+</sup> содержащиеся в составе минеральных порошков, ускоряют процесс коагулирования щелочных алюмокремнезелей, и в дальнейшем будут адсорбентами щелочного катиона. Образованные, в результате катионного обмена 2Na<sup>+</sup> ↔ Ca<sup>2+</sup> первичные новообразования, носят переменный характер.

При использовании в качестве затворителя не кремнезёмистых солей щелочных растворов образуются нерастворимые в воде соединения из солей щелочноземельных металлов типа  $\text{RCO}_3$ ,  $\text{RF}_2$  и т.д.

При затворении соединениями растворимых кремнезёмистых солей щелочных металлов, образующийся гидроксид натрия, способствует гидратации алюмосиликатного геля, синтезу щелочноземельных гидросиликатов низкой основности, гидратных образований переменного состава.

На следующем этапе сформированная конденсационная структура преобразуется за счет массообменных процессов в коллоидной дисперсной системе, и перехода гидрозолей в твердую фазу, что интенсифицирует кристаллизацию структуры.

Катионный обмен  $2\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$  способствует химическим взаимодействиям в твердых фазах с ионами металлов едких щелочей. Что повлечет связыванию алюмосиликатов и силикатов щелочными соединениями с одновременным протеканием гидратационных процессов [366]. На этой промежуточной стадии структурообразования на состав новообразований оказывает влияние содержание щелочной составляющей. В работе [366] исследовалась в щелочная система, представленная следующей системой « $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaOH}$ », так вот при мольном соотношении  $\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{SiO}_2 = 1$  можно проследить развитие формирования фаз:

- при  $\text{NaOH}/\text{SiO}_2 < 1$  – тоберморитная фаза 11,3 Å с кремнекислородными анионами;
- при  $\text{NaOH}/\text{SiO}_2 =$  от 1 до 5 – тоберморитная фаза 11,3 Å с цепочечной структурой кремнекислородных анионов;
- при  $\text{NaOH}/\text{SiO}_2 > 5$  – катион натрия в тоберморитной фазе  $\text{NaCaHSiO}_4$  с изолированными  $\text{SiO}_4$ .

И на последней стадии структурообразования первичные твердые фазы нестабильного состава развиваются, приводя к формированию прочного кристаллического сростка. Кристаллизационные фазы носят нестабильный характер, и зависят от многих факторов, химического и минералогического составов, составляющих системы, природы щелочного раствора, дисперсности компонентов, условий твердения и др. [356–358]. Щелочная среда высокой основности способствует образованию таких соединений, как тоберморитоподобные низкоосновные гидросиликаты кальция  $\text{CSH}(\text{B})$ , гидрогранаты переменного состава, гель кремниевой кислоты, щелочные гидроалюмосиликаты типа природных цеолитов и гидрослюд и др. щелочно–щелочноземельных соединений переменного состава [356].

Процесс формирования структуры МНС «минеральный порошок –

щелочной активатор», требует тщательного исследования, так как особенности вяжущего, его природа, степень дисперсности, щелочной затворитель, скорость их растворения, условия кристаллизации, межфазовая контактная зона и др. факторы в комплексе влияют на твердение и набор прочности цементным камнем. Безусловно, вещественный и количественный составы составляющих этой сложной системы будут оказывать непосредственное влияние на всех этапах структурообразования.

#### **4.2.1 Структурообразование цементного камня бесклинкерного вяжущего щелочной активации «термоактивированный мергель 700 °С – щелочной активатор»**

Установленные ранее закономерности процессов структурообразования щелочного цементного камня на основе доменного гранулированного шлака, доказывают образование таких соединений, как тоберморитоподобных низкоосновных гидросиликатов кальция CSH(V), гидрогранатов переменного состава, геля кремниевой кислоты, щелочных гидроалюмосиликатов типа природных цеолитов и гидрослюд и др. щелочно–щелочноземельных соединений переменного состава [356–358]. Для исследования структуры цементного камня БВЩА, приготавливались образцы из тонкодисперсного окремненного мергеля, подвергнутого тепловой обработке при температуре 700 °С, в качестве затворителя использовался щелочной раствор из товарного жидкого натриевого стекла с силикатным модулем 2,8 и плотностью 1,42 г/см<sup>3</sup>. Приготовленные образцы твердели в первые сутки в нормальных условиях при температуре 20±2°С, но через 2 суток образцы помещались периодически, в течение 28 суток, в сушильный шкаф при температуре 50 °С на пару часов.

Для изучения процессов структурообразования цементного камня БВЩА проводились электронно–зондовые исследования на растровом электронном микроскопе VEGA II LMU производства фирмы Tescan, системы энергодисперсионного микроанализа INCA ENERGY 450/XT (детектор Silicon Drift (ADD; разрешение 133эВ при скорости счета 20000 имп/сек) производства фирмы OXFORD Instruments Analytical, обеспечивающие возможность проведения элементного анализа в диапазоне от Na до U (более легкие элементы не определяются, кислород рассчитан по стехиометрии). Исследование проводились при ускоряющем напряжении 20 kV.

Подготовка образцов включала монтирование аналитических проб в токопроводящий материал и напыление углеродом в напылительной установке «Emitech K450». Для каждого образца цементного камня изучались два вида аналитических проб: скол поверхности (характеризующий микроструктурные особенности и взаимоотношение основных фаз) и фрагменты частиц



цементной массы (проб более удобна для изучения элементного состава микрокристаллических образований, их морфологии и взаимоотношений в составе агрегатов).

Ниже приведены изображения, полученные с применением детектора отраженных электронов – ВЕ (кольцевой детектор отраженных электронов сцинтиляторного типа (YAG кристалл) с разрешением по атомному номеру  $\sim 0.1$ ). Фазы (участки), имеющие более высокий средний атомный вес, окрашены в более светлые оттенки. Точки или площади определения состава указаны на изображениях.

Обработка результатов микроанализа проводилась с применением пакета программного обеспечения «Energy+». При измерениях использовался набор стандартных образцов (55 стандартов) для микроанализа фирмы «Micro–Analyses consultant Ltd.».

Измерения выполнены с учетом требований ГОСТ Р ИСО 22309–2015 «Государственная система обеспечения единства измерений. Микроанализ электронно–зондовый. Количественный анализ с использованием энергодисперсионной спектроскопии для элементов с атомным номером от 11 (Na) и выше».

Содержания микроэлементы (менее 0,1 вес. %) не анализировались за исключением значимых для диагностики минеральных фаз.

Результаты анализа следует рассматривать как полуколичественные, поскольку локальность микроанализа ( $\sim 1$  мкм) не позволяет количественными методами устанавливать состав тонкодисперсных фаз, плотность и структура образцов отличается от эталонов, присутствуют неопределяемые элементы (С, Н, О и др., в том числе содержание воды); таким образом, отклонение суммы элементов от 100% в результатах определяется наличием неопределяемых компонентов ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_2$  и пр.) и погрешностью. Учитывая возможное присутствие Na в составе поверхностных пленок, в образцах на участках проведения микроанализа измерялись зерна кварца ( $\text{SiO}_2$ ), отсутствие Na в получаемых результатах свидетельствовало об отсутствии влияния такой формы его нахождения на результаты анализа фаз (но при измерении тонких агрегатов могло быть влияние Na, связанного с межкристаллическими границами и наномасштабными пленками). В образцах 8 и 9 установлены покрывающие поверхности зерен и агрегатов аморфные пленки, содержание Na и Si. В целом, результаты рассматриваются как удовлетворяющие возможности идентификации минеральных фаз; задача получения количественных данных на данном этапе исследований не ставилась.

В тексте отчета приведены изображения типичных участков структуры материала с указанием участков проведения микроанализа, таблицы

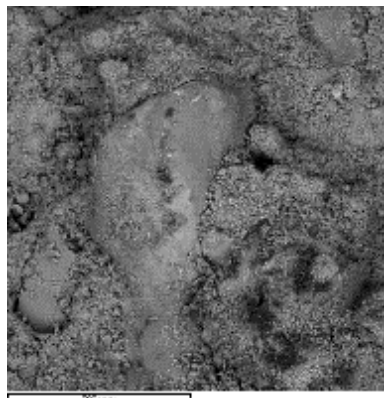
результатов микроаналитических исследований. Содержания элементов указаны в весовых процентах (вес. %:) в пересчете на оксидные формы.

**Рентгенофазовый качественный анализ (РФА).** Съёмки выполнялись на отражение по Бреггу–Брентано на дифрактометре «ARLX'TRA», использующем кинематическую схему  $\Theta$ – $\Theta$  с горизонтальным расположением плоского образца. Использовано характеристическое излучение медного анода (длины волн  $\text{CuK}\alpha_1$  1,5406 Å,  $\text{CuK}\alpha_2$  1,5444 Å). Энергетическое окно полупроводникового детектора, настроенное на регистрацию этого диапазона, частично захватывает также близкие длины волн  $\text{CuK}\beta_1$  1,3922 Å и  $\text{WL}\alpha_1$  1,4763 Å. Поэтому перед 1–2 самыми яркими отражениями могут наблюдаться очень слабые отражения с теми же межплоскостными расстояниями от этих примесных длин волн. При РФА они были выявлены и далее игнорировались.

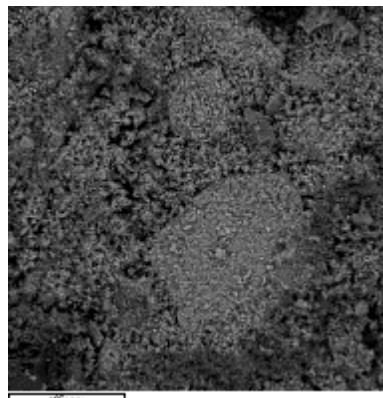
Фазовый анализ выполнен с помощью базы порошковых дифракционных данных PDF–2, выпуск 2006.

Для сопоставления с данными PDF–2 использованы брегговские углы  $2\Theta$  для длины волны 1,5406 Å, которые нагляднее, чем межплоскостные расстояния  $d$ , и относительные интенсивности, определённые по высоте пиков над фоном по 100–балльной шкале. Результаты сопоставлений приведены в графическом формате.

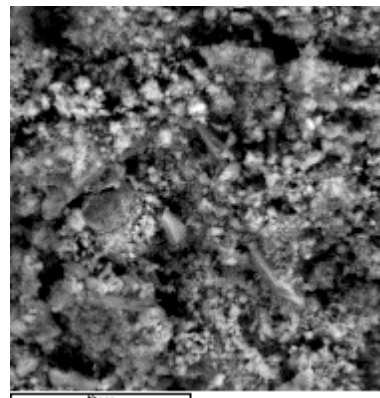
Исследуемые образцы цементного камня БВЦА из термоактивированного мергеля при 700 °С характеризуются неоднородной разнотельной структурой (рисунок 4.1 в) и агрегативным строением (рисунок 4.1 б). Присутствуют агрегаты размером до 100–200 мкм, иногда обрамленные пленками аморфного гидросиликата натрия (рисунок 4.1 д), отличающие плотным сложением и повышенным содержанием кальцита.



а) строение материала образца



б) агрегаты существенно кальцитового состава



в) типичное микростроение образца

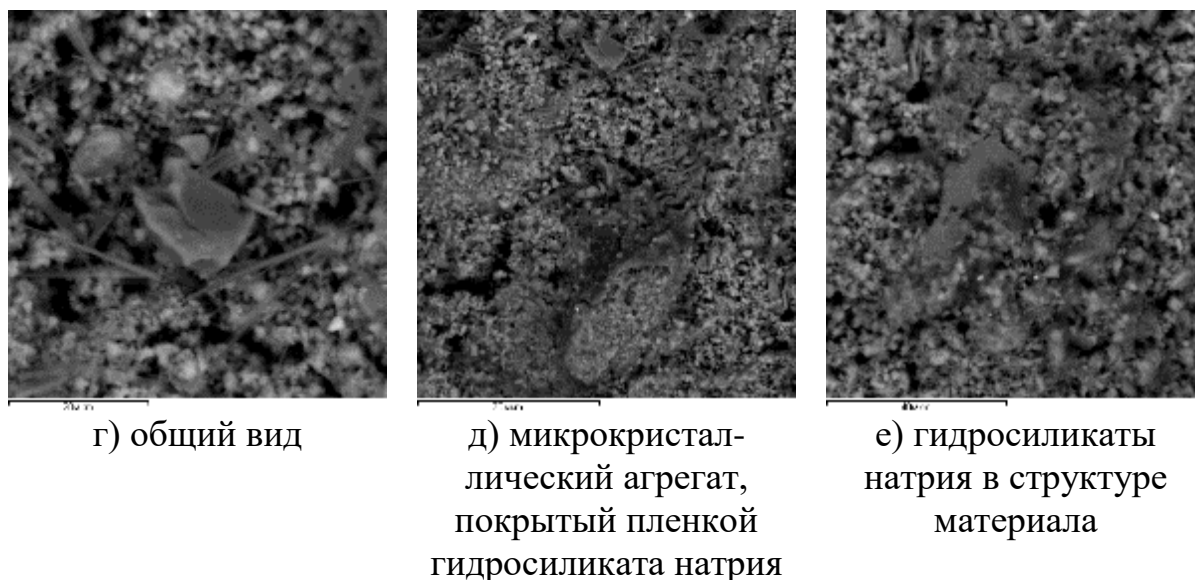


Рисунок 4.1 – Микроструктуры цементного камня БВЩА на основе термоактивированного мергеля

Использованы следующие карточки: использованы карточки из базы PDF (буквенные обозначения указаны на рисунках): А – кварц – 46–1045, Б – кальцит – 5–586, В – альбит – 9–466, Г – калиевый плевой шпат – 19–926 / 31–966, Д – мусковит – 6–263 / 7–42, Е – СаО – 48–1467, Ж – MgO – 45–946, З – портландит – 4–733, И – ларнит – 33–302, К –  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$  – 33–252, Л – акерманит – 35–592, Н – анальцим – 41–1478, О – филлипсит – 39–1375, П – жисмондит – 20–452, Р – гарронит – 85–1567, С – парагонит – 24–1047, Т – 29–377 (рисунки 4.2 и 4.3).

Таблица 4.2 – Результаты анализа типичных микрофаз (участки анализа указаны на рисунке 4.2)

Спектр	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Итог
1	11.46	0.00	19.49	54.26	0.00	2.34	87.54
2	6.29	0.00	15.72	57.93	0.00	9.01	88.95
3	1.14	0.23	0.29	2.19	0.00	41.97	45.81
4	2.23	0.52	0.91	16.70	0.18	39.59	60.13
5	0.85	0.55	0.56	6.69	0.00	42.13	50.78
6	0.82	0.00	0.56	4.97	0.00	39.96	46.31

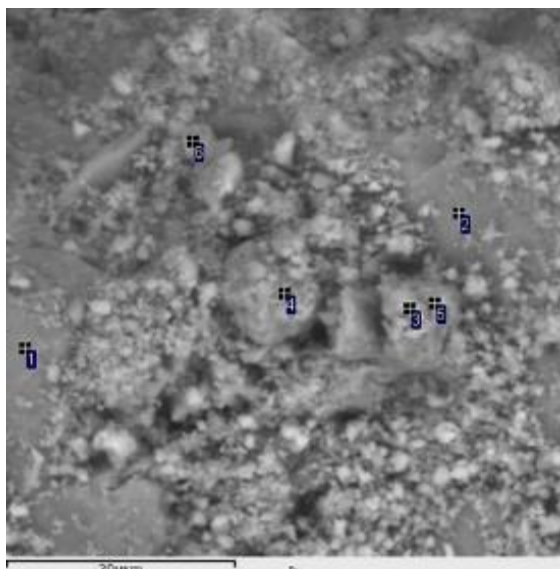


Рисунок 4.2 – Типичное микростроение основной массы

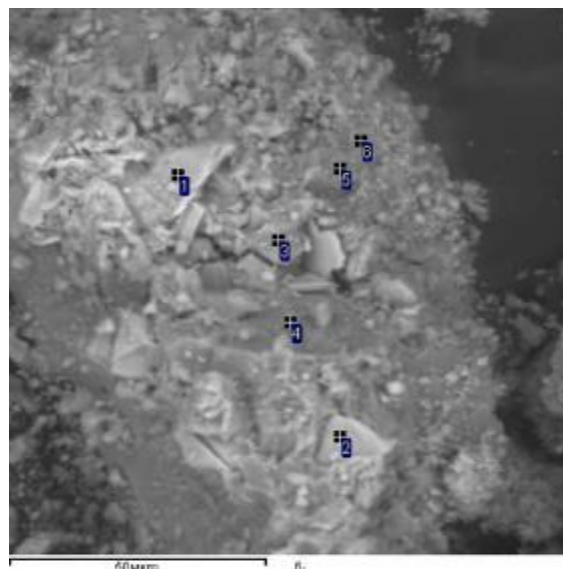


Рисунок 4.3 – Кристаллы Fe–Mg фаз в гидроалюмосиликатной массе

Микроструктура основной массы образована неокристаллизованными агрегатами гидроалюмосиликатного «цеолитового» состава с переменным отношением Ca/Na (таблица 4.2, анализы 1, 2, 5, 6), кальцитом (таблица 4.2, анализы 3, 5, 6), фазами, близкими по составу к двухкальциевым гидросиликатам (таблица 4.2, анализ 4) и гидроксидом кальция. Железо и магний связаны с алюмосиликатными гидратными соединениями (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Результаты анализа типичных микрофаз (участки анализа указаны на рисунке 4.3)

Спектр	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	FeO	Итог
1	1.58	7.94	15.73	28.21	0.43	0.57	31.07	85.53
2	2.60	1.25	3.02	56.97	0.46	5.60	6.57	76.48
3	8.40	4.42	20.18	53.87	0.00	1.11	8.61	96.59
4	3.43	0.63	13.60	53.03	0.00	10.06	1.28	82.02
5	11.30	0.00	16.18	55.61	0.00	1.41	1.04	85.53
6	9.97	0.00	18.29	57.80	0.00	3.57	0.00	89.63

По результатам рентгенофазового анализа в цементном камне БВЦА на основе термоактивированного мергеля установлено присутствие кальцита, кварца, альбита, полевого шпата, слюд, цеолитов (рисунок 4.4); в составе заполнителя присутствует калиевый полевой шпат.

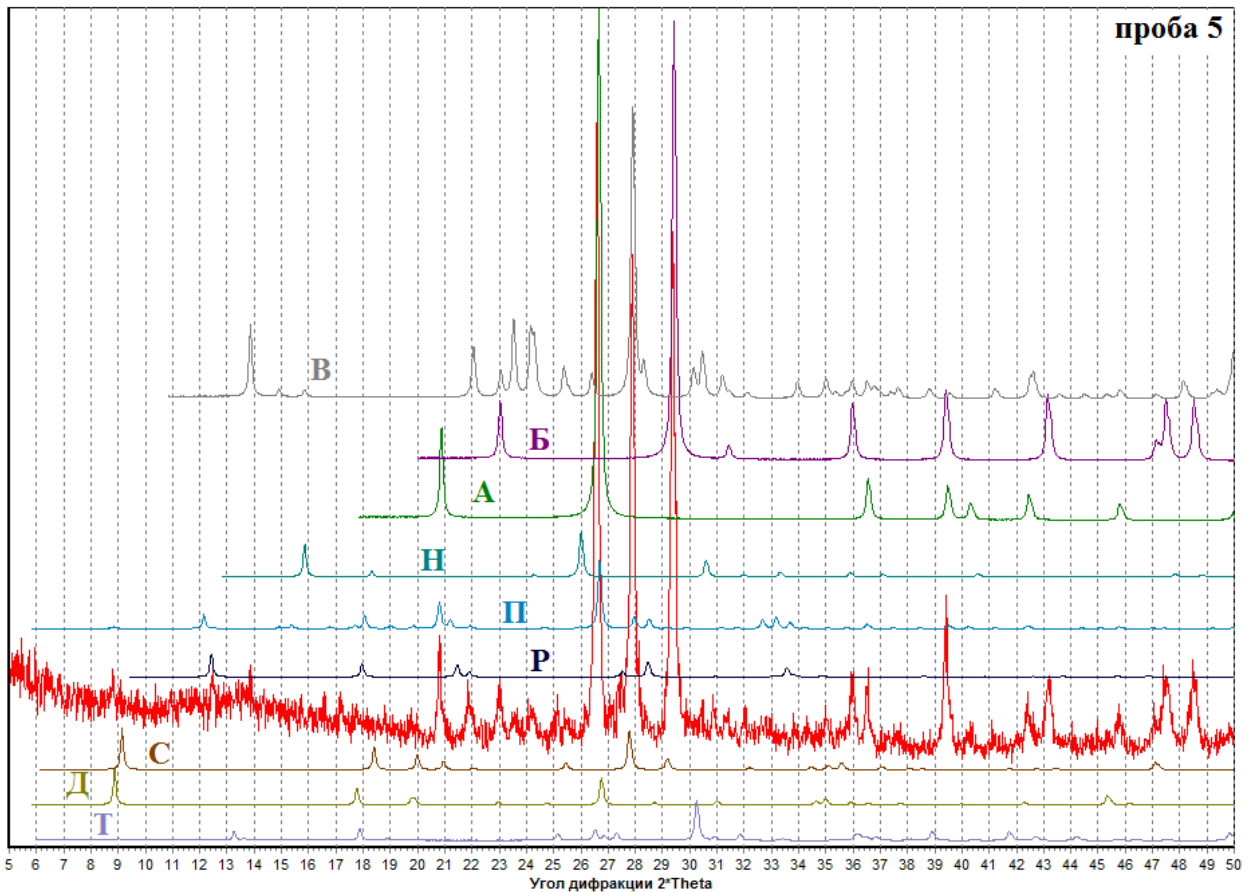


Рисунок 4.20 – Дифрактограмма образца БЦЩА на основе термоактивированного мергеля 700 °С в сопоставлении с данными базы PDF–2. Приведенные фазы сравнения: А – кварц, Б – кальцит, В – альбит, Д – мусковит, П – жисмондит, Р – гарронит, С – парагонит, Т – фошагит.

Рефлексы цеолита близки к гаррониту или Na–филлипситу, интенсивность рефлексов низкая, что объясняется их низкой окристаллизованностью (это подтверждается и результатами электронно–зондовых исследований).

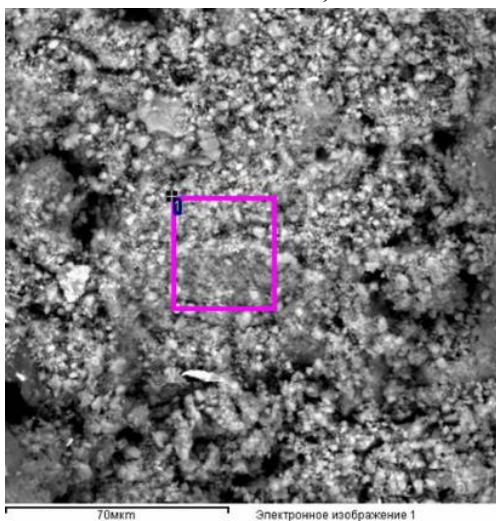


Рисунок 4.5 – Участок с типичной микроструктурой

Средний состав типичной массы (рисунок 4.5, по данным полуколичественного анализа) приведен в таблице 4.4. Характерны значительные вариации содержания натрия, связанные с присутствием аморфных соединений натрия (метасиликатов или оксидов натрия) в составе материала (рисунок 4.6, спектр 1, 2).

Таблица 4.4 – Результаты анализа участка с типичной микроструктурой гидросиликата натрия (рисунок 4.5)

SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	FeO	MnO	Итого
0.19	2.59	0.65	2.85	17.53	0.36	37.77	1.22	0.02	63,18

Спектры EDX

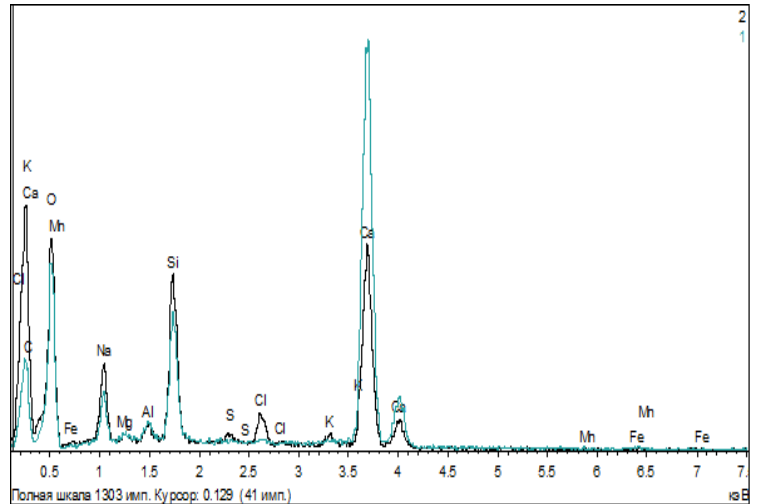
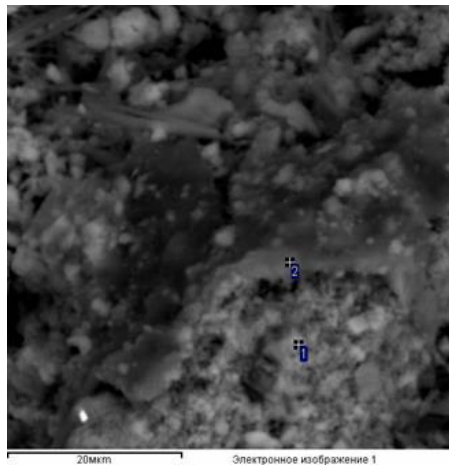


Рисунок 4.6 – Гидросиликаты натрия в структуре вокруг агрегатов

Проведенные исследования цементного камня БВЩА с использованием термоактивированного мергеля 700 °С, активированного метасиликатом натрия, установили присутствие кальцита, кварца, альбита, полевого шпата, слюд, цеолитов, близких к гаррониту или Na-филлипситу; в составе заполнителя присутствует калиевый полевой шпат.

#### 4.2.2 Структурообразование цементного камня бесклинкерного вяжущего щелочной активации «аспирационная пыль – щелочной активатор»

Для исследования структуры цементного камня БВЩА с аспирационной пылью, приготавливались образцы из аспирационной пыли электрофильтров, с холодного конца клинкерообжигательной печи, в качестве затворителя использовался щелочной раствор из товарного жидкого натриевого стекла с силикатным модулем 2,8 и плотностью 1,42 г/см<sup>3</sup>.

Композиция характеризуется массивной неоднородной структурой (рисунок 4.7). В полостях, микротрещинах и межкристаллических пространствах развиты игольчатые кристаллы (длиной до 200–300 мкм) сульфоалюминатов кальция (рисунок 4.7 в), иногда срастающиеся в «войлочные» агрегаты; в ассоциации с сульфоалюминатами присутствует



тонковолокнистый гипс. В полостях часто отмечаются также пластинчатые кристаллы гидроалюминатов кальция (рисунок 4.7 г).

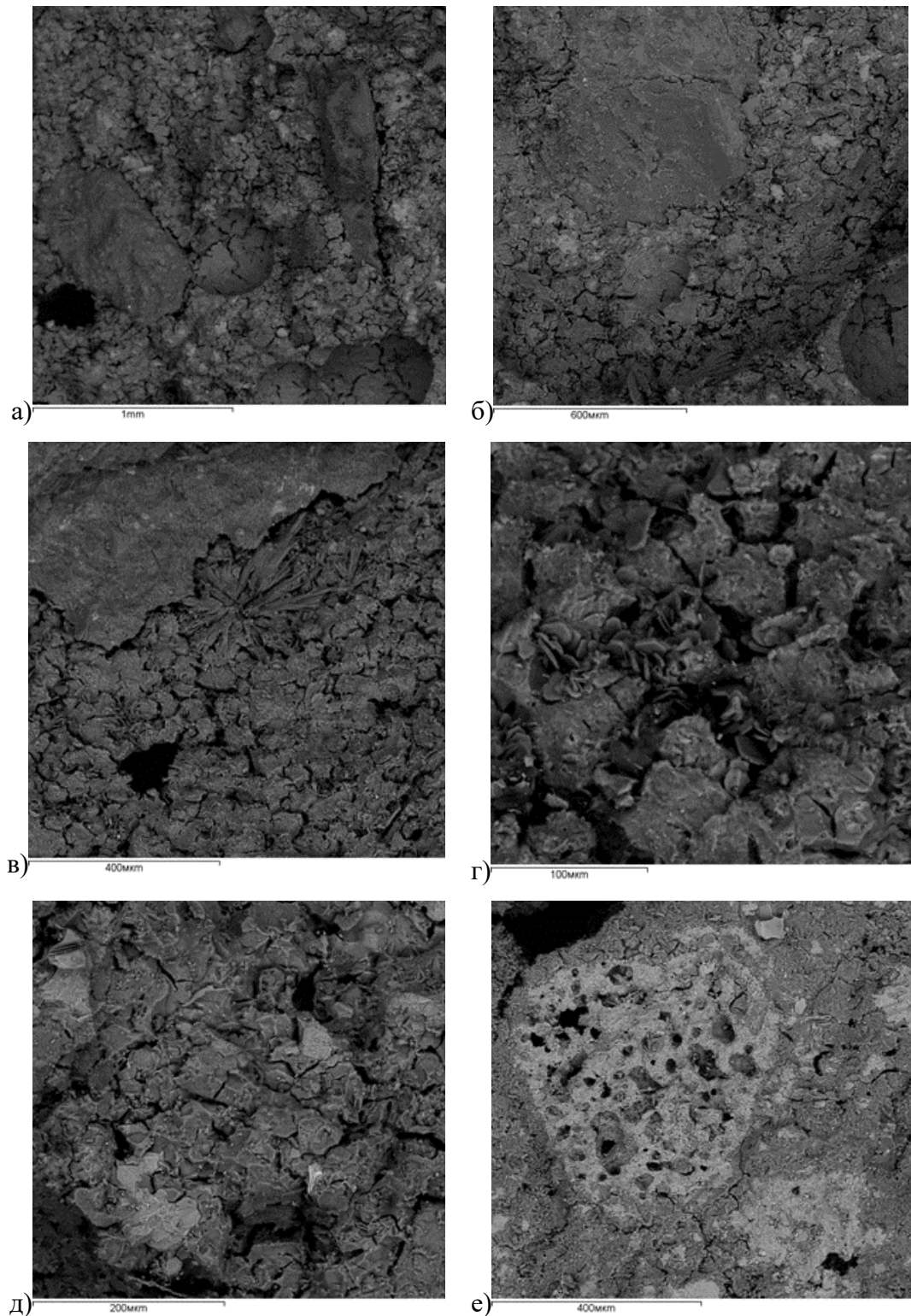


Рисунок 4. 7 – Микроструктуры цементного камня БВЩА с использованием аспирационной пыли

Химический состав варьирует в агрегатах с разными структурно–текстурными особенностями (рисунок 4.7 б, в); присутствуют массивные

скрытокристаллические агрегаты алюмосиликатного состава (видимо, «наследующие» агрегаты исходной глинистой массы) и слагающие основную массу, раскристаллизованные трещиноватые агрегаты, сложенные гидратированными кальциевыми силикатам (рисунок 4.8; таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Результаты анализа участков разного состава (участки анализа указаны на рисунке 4.8)

Спектр	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	FeO	Итого
1	0.52	1.09	26.53	40.85	10.45	7.62	0.84	3.16	91.06
2	0.90	1.55	4.37	29.50	0.31	45.46	0.00	2.46	84.55

Спектры EDX

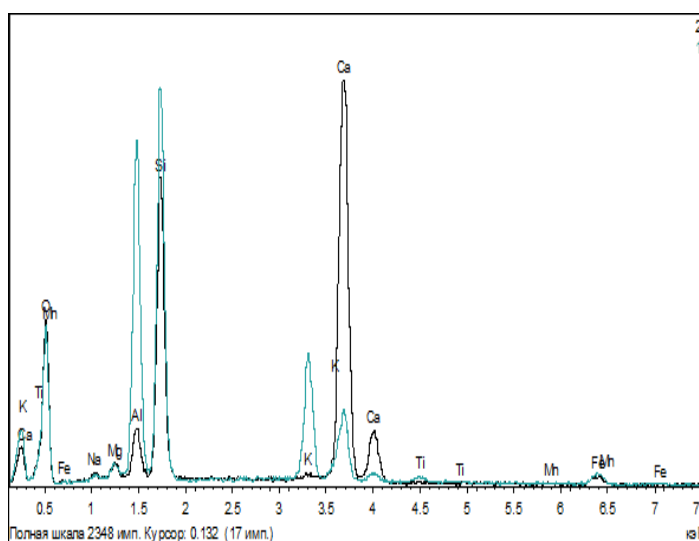
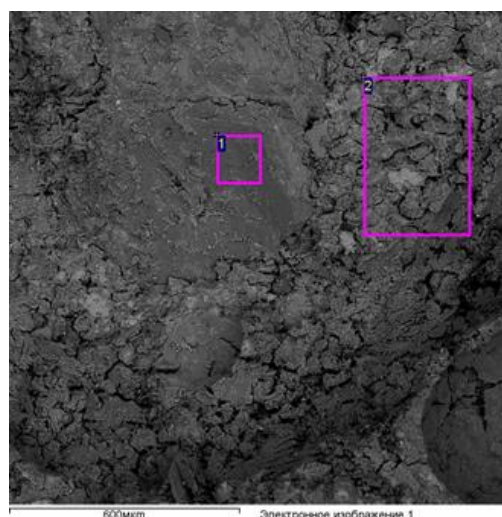


Рисунок 4.8 – Участки разного состава и их энергетические спектры

По результатам рентгенофазового анализа цементного камня БВЦА с использованием аспирационной пыли, установлено присутствие кальцита, кварца, ларнита, полевых шпатов разного состава, оксида магния; проявлены слабо выраженные рефлексы, свойственные мусковиту ( $2\theta \sim 8,8-8,9$ ) и цеолитам (рисунок 4.9).

Наиболее яркий рефлекс цеолитов соответствует гаррониту, но присутствует и очень слаба флуктуация в области рефлексов аналцима, что не исключает возможности присутствия его в очень небольшом количестве. Электронно-зондовый микроанализ указывает на преобладание в основной микрокристаллической массе кальциевых силикатов (в т.ч. близких к ларниту – таблица 4.6., анализ 3) и их гидратов (таблица 4.6). Результаты анализа агрегата кристаллов кальциевых силикатов представлены в таблице 4.7 и на рисунке 4.11.



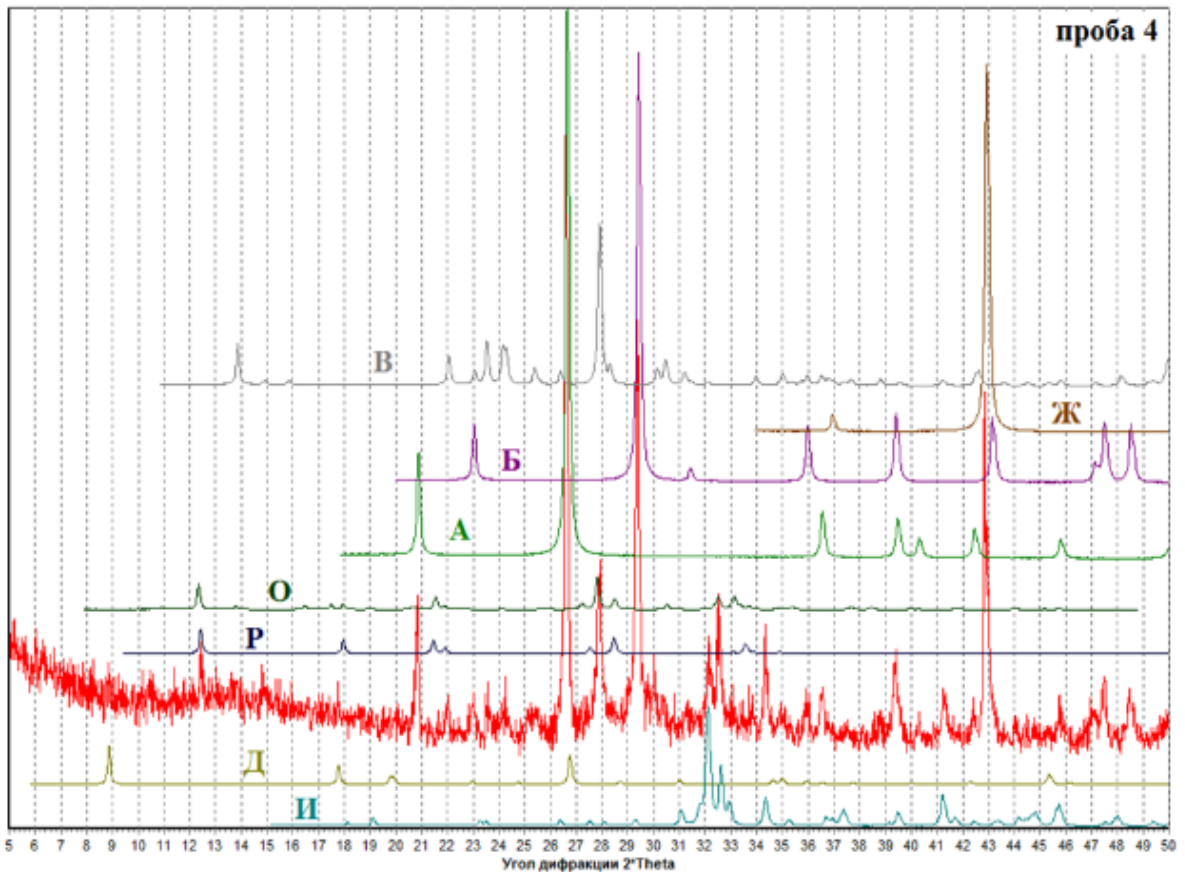


Рисунок 4.9 – Дифрактограмма образца БЦЩА на основе аспирационной пыли электрофильтров в сопоставлении с данными базы PDF-2. Приведенные фазы сравнения: А – кварц, Б – кальцит, В – альбит, Д – мусковит, И – ларнит, Н – анальцим, П – жисмондит, Р – гарронит, Ж – оксид магния.

Таблица 4.6 – Результаты анализа агрегата кристаллов кальциевых силикатов (участки анализа указаны на рисунках 4.10)

Спектр	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	FeO	Итого
1	0.00	0.81	5.34	41.40	0.50	0.00	36.64	0.68	85.36
2	0.25	1.72	6.04	36.98	0.00	0.00	35.43	1.02	81.44
3	0.33	1.14	0.96	28.78	0.00	0.18	64.20	0.85	96.44
4	0.00	0.00	2.94	29.77	0.00	0.00	46.01	0.00	78.72
5	0.17	0.39	4.70	34.97	0.00	0.29	36.16	0.70	77.39

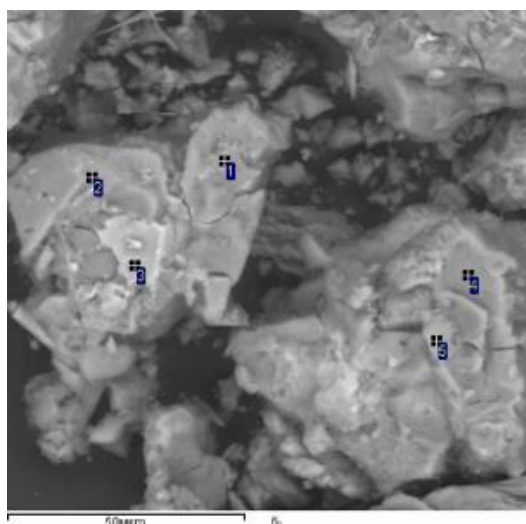


Рисунок 4.10 – Типичные агрегаты кристаллов кальциевых силикатов

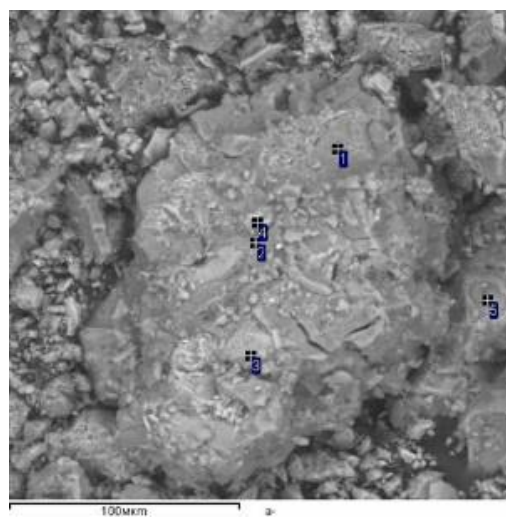


Рисунок 4.11 – Типичные массивные агрегаты кальциевых силикатов

Таблица 4.7 – Результаты анализа агрегата кристаллов кальциевых силикатов (участки анализа указаны на рисунке 4.11)

Спектр	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	FeO	Итого
1	0.00	0.00	2.68	9.44	0.00	64.90	8.95	85.97
2	0.00	0.00	1.80	11.55	0.00	55.02	16.67	85.03
3	0.58	1.16	3.72	25.47	0.00	60.09	2.99	94.01
4	0.52	0.54	3.08	22.03	0.48	56.82	6.16	89.64
5	0.00	1.82	2.43	31.94	0.00	53.31	1.77	91.27

Соотношение CaO/SiO<sub>2</sub> в фазах агрегатов варьирует в зависимости от гидратированности фаз (рисунок 4.12), выделяются области с преобладаем фаз разного состава (рисунок 4.13, таблица 4.8).

Таблица 4.8 – Результаты анализа участков, указанных на рисунке (участки анализа указаны на рисунке 4.12)

Спектр	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	FeO	Итого
1	0.40	1.97	1.05	27.47	0.14	65.89	0.26	0.95	98.12
2	0.65	0.12	5.15	40.52	0.41	34.99	0.21	1.17	83.22

Спектры EDX

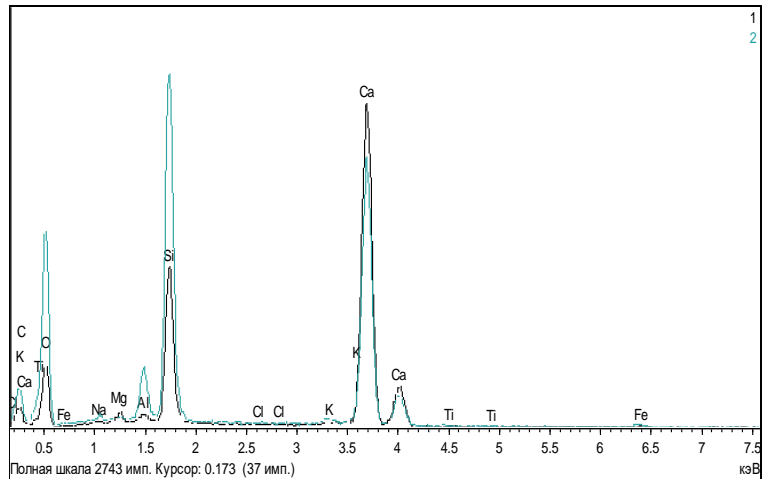
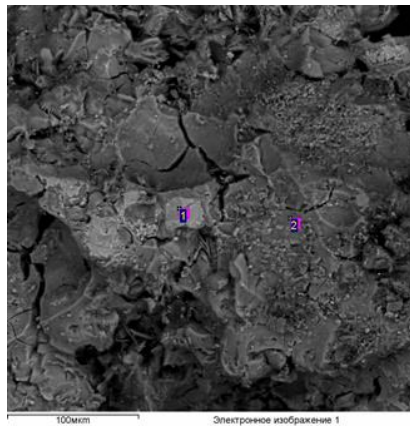


Рисунок 4.12 – Пример вариации составов в разной мере гидратированных силикатов кальция

Результаты анализа участков, указанных на рисунке 4.13, представлены в таблице 4.9. В микрополостях структуры цементного камня БВЩА с использованием аспирационной пыли развиты кристаллы гидроалюминатов кальция.

Таблица 4.9 – Результаты анализа участков, указанных на рисунке (участки анализа указаны на рисунке 4.13)

Спектр	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	FeO	Итого
1	0.32	1.95	1.52	27.40	0.28	65.65	0.35	0.15	0.89	98.51
2	0.84	0.56	3.26	28.59	0.07	46.68	0.16	0.01	0.50	80.68

Спектры EDX

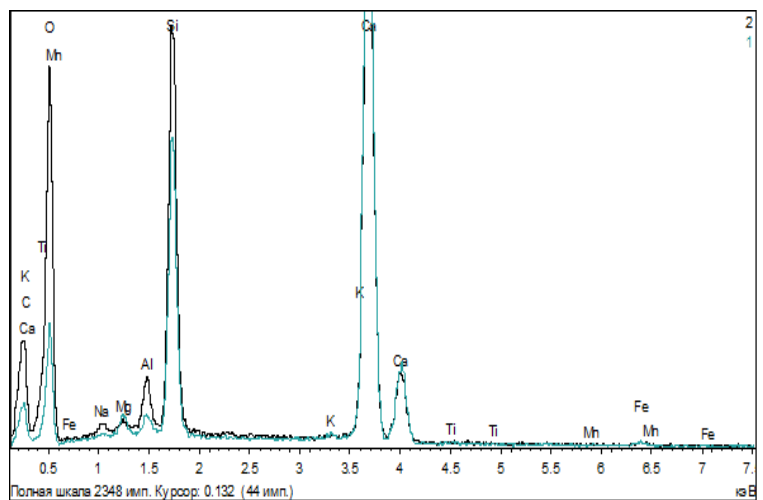
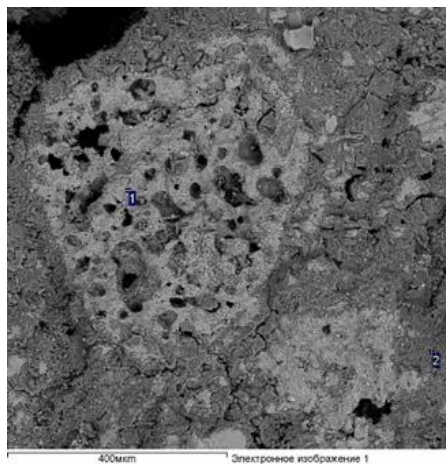


Рисунок 4.13 – Пример составов участков, сложенных силикатами кальция разного состава

Таблица 4.10 – Результаты анализа агрегата кристаллов гидроалюминатов кальция (1, 2) и вмещающей массы (3, 4) (участки анализа указаны на рисунке 4.14)

Спектр	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	FeO	Итого
1	0.00	0.00	17.80	1.29	0.40	0.00	34.45	0.00	0.00	0.00	53.94
2	0.00	0.00	18.00	3.32	0.49	0.00	33.75	0.00	0.00	0.00	55.56
3	0.43	1.28	5.22	38.07	0.26	0.14	37.30	0.17	0.07	1.23	84.17
4	0.35	1.32	4.24	33.54	0.00	0.17	36.84	0.04	0.08	0.52	77.09

Спектры EDX

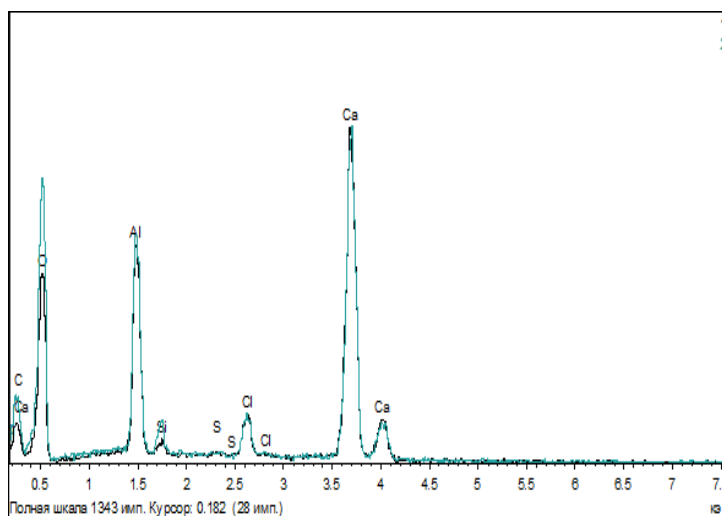
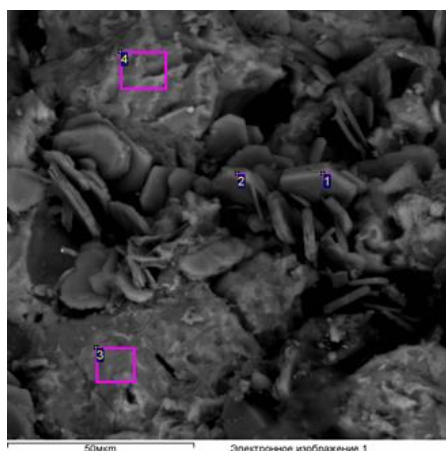


Рисунок 4.14 – Кристаллы гидроалюминатов кальция (1 и 2)

Анализ результатов проведенных исследований, подтвердил присутствие в цементном камне БВЩА с использованием аспирационной пыли следующих минералов в исследуемом цементном камне: кальцит, кварц, ларнит, полевые шпаты разного состава, оксид магния, мусковит и цеолиты. Обнаружено наличие таких минералов, как гидросиликаты, гидроалюминаты и гидросульфалюминаты кальция.

#### 4.2.3 Структурообразование цементного камня бесклинкерного вяжущего щелочной активации «клинкерная пыль – щелочной активатор»

Для исследования структуры цементного камня БВЩА с использованием клинкерной пыли, приготавливались образцы из клинкерной пыли электрофильтров с горячего конца клинкерообжигательной печи, в качестве затворителя использовался щелочной раствор из товарного жидкого натриевого стекла с силикатным модулем 2,8 и плотностью 1,42 г/см<sup>3</sup>.

Исследуемая композиция характеризуется массивной относительно однородной структурой (рисунок 4.15), образованной гидридами силикатов и алюмосиликатов кальция (рисунок 4.16, таблица 4.11).

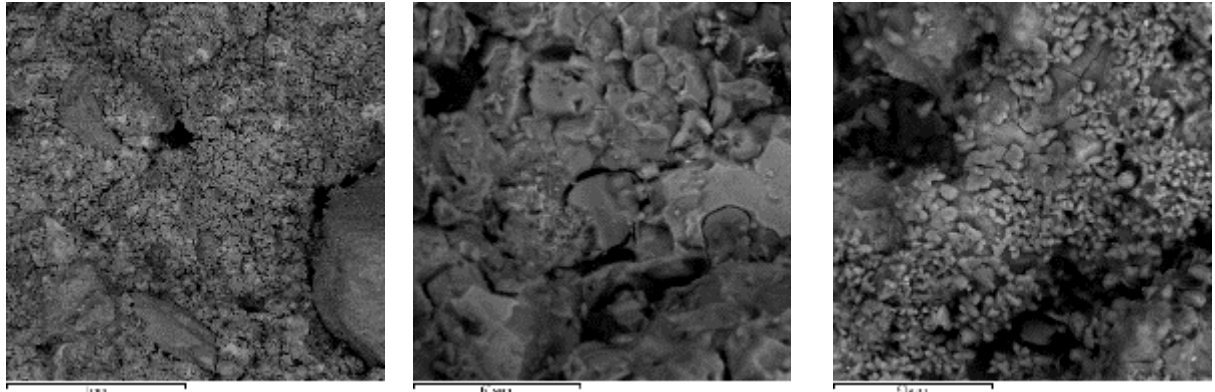


Рисунок 4.15 – Микроструктура композиции на основе клинкерной пыли

Таблица 4.11 – Результаты анализа типичных фаз (участки анализа указаны на рисунок 4.16)

Спектр	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MnO	FeO	Итог
1	1.01	0.44	9.51	11.84	57.14	0.11	1.22	81.27
2	0.27	1.24	1.32	21.14	65.49	0.00	1.22	90.69

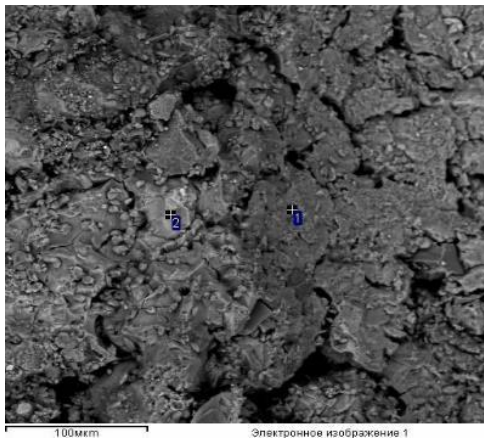


Рисунок 4.16 – Типичный состав материала

По результатам рентгенофазового анализа установлено присутствие кальцита, кварца, близкой к ларниту фазы, плагиоклаза близкого к альбиту; проявлены уширенный рефлекс в области  $2\Theta \sim 8,8-9,1$ , указывающий на присутствие слюд с разными структурными параметрами; проявлены рефлексы цеолита, близкого к гарнарриту (рисунок 4.17).

Анализ элементного состава типичных фаз указывает на их принадлежность к сходной с ларнитом фазы и гидратов силикатов кальция (рисунок 4.18, таблица 4.12).



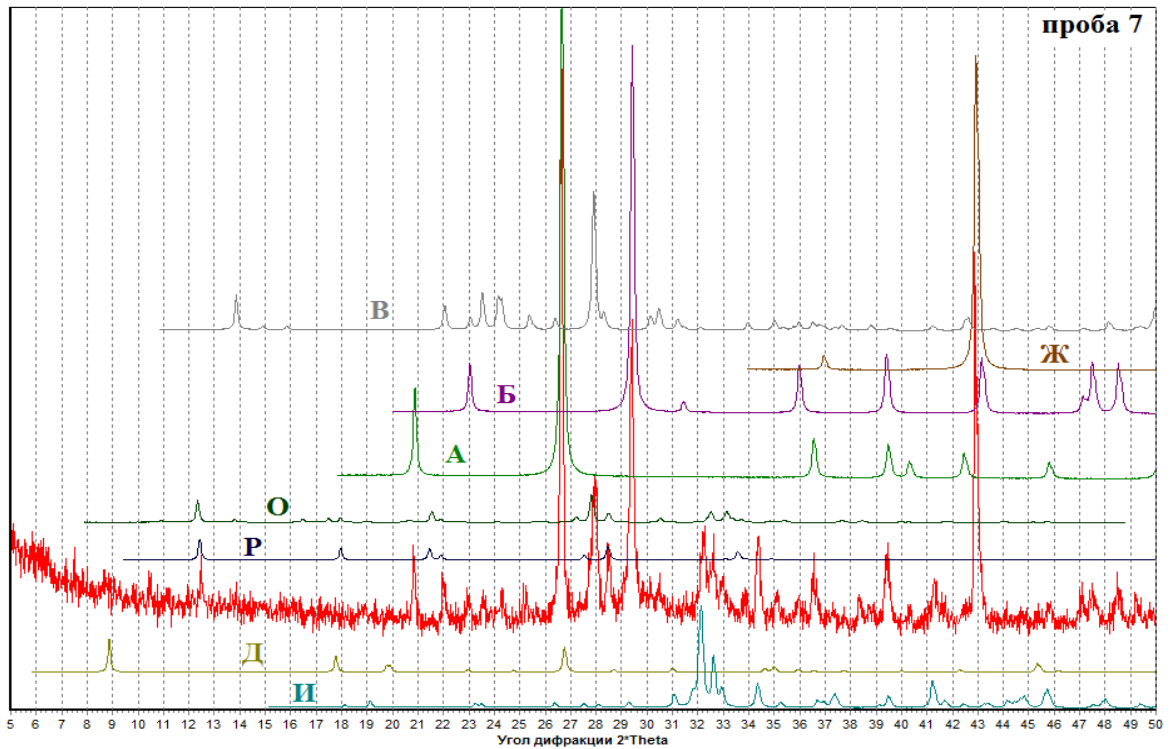


Рисунок 4.17 – Дифрактограмма образца БЦЩА с использованием клинкерной пыли в сопоставлении с данными базы PDF–2. Приведенные фазы сравнения: А – кварц, Б – кальцит, В – альбит, Д – мусковит, И – ларнит, О – филлипсит, Р – гарронит, Ж – оксид магния.

Таблица 4.12 – Результаты анализа типичных фаз (1) и агрегатов (2) (участки анализа указаны на рисунке 4.18)

Спектр	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MnO	FeO	Итог
1	0.02	0.75	0.61	25.96	0.08	67.81	0.00	0.48	95.70
2	0.15	0.60	4.75	43.95	0.03	38.60	0.26	0.44	88.78

Спектры EDX

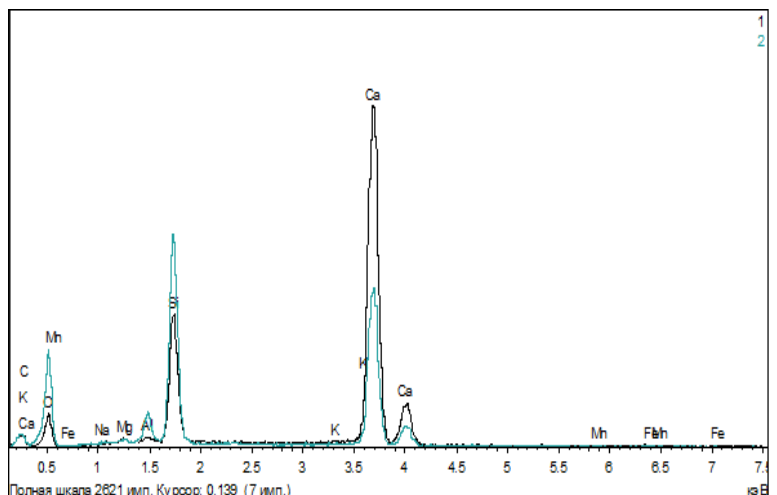
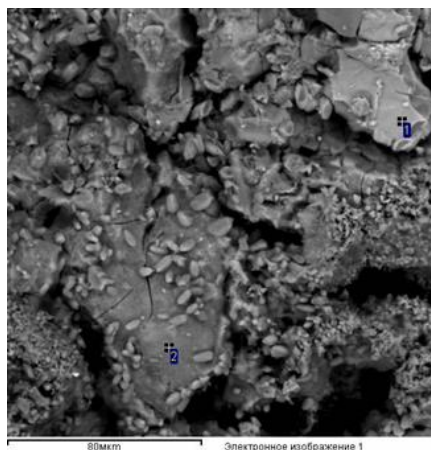


Рисунок 4.18 – Состав типичных фаз (1) и агрегатов (2)

#### 4.2.4 Структурообразование цементного камня многокомпонентной системы бесклинкерного вяжущего щелочной активации «вулканический туф – термоактивированный мергель, 700 °С – щелочной активатор»

Для приготовления МНС «вулканический туф – термоактивированный мергель 700°С – щелочной активатор», были использованы тонкодисперсные порошки вулканического туфа и термоактивированного мергеля при 700 °С, активированные метасиликатом натрия.

Исследуемый образец цементного камня характеризуется тонкокристаллической неравномерно кристаллической структурой с округлыми замкнутыми порами диаметром до 0.5 мм (рисунок 4.19).

Типично плотное срастание цементной массы с частицами песчаного заполнителя.

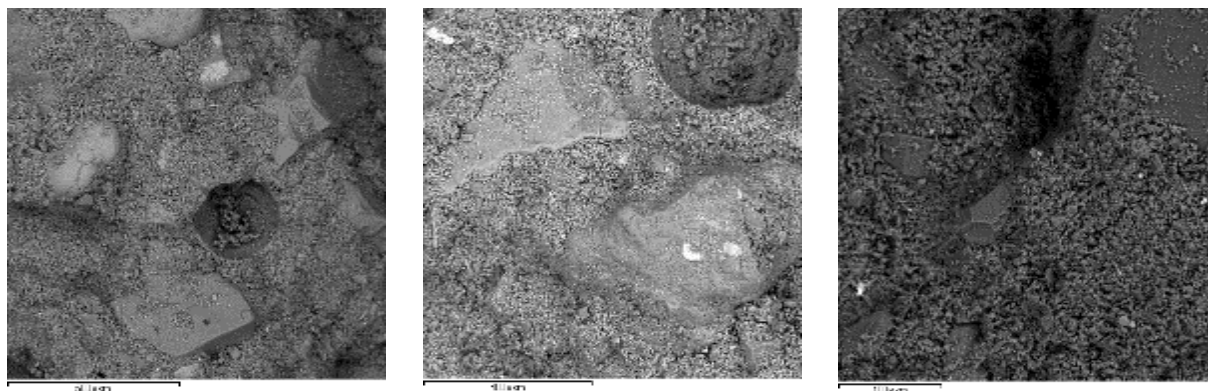


Рисунок 4.19 – Микростроение цементного камня БВЩА на основе вулканического туфа и термоактивированного мергеля

Главными структурообразующими фазами выступают гидраты натриевых алюмосиликатов кальция, часто образующих плотные срастания кристаллов размером до 10–20 мкм (рисунок 4.20), состав которых по результатам полуколичественного анализа приведён в таблицах 4.14 (анализы 1, 2), ассоциирующие с кальцитом и, видимо, тонкими фазами  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (таблица 4.15, анализы 3–5), а также тонкими чешуйкам слюд.

Таблица 4.14 – Состав гидратов основной массы, в вес. % (места анализа указаны на рисунок 4.20)

Спектр	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	FeO	Итого
1	8.19	0.22	12.51	46.98	2.05	17.71	0.43	88.09
2	4.13	0.21	6.72	35.82	2.58	24.42	0.52	74.41

Спектр EDX

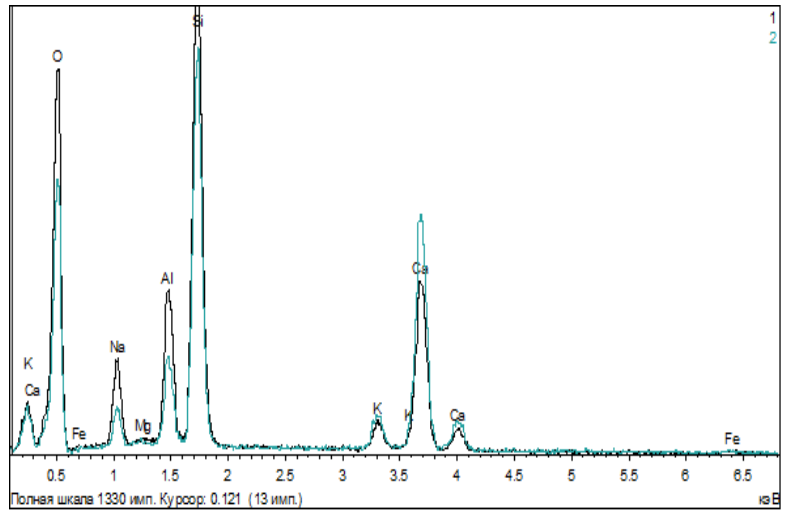
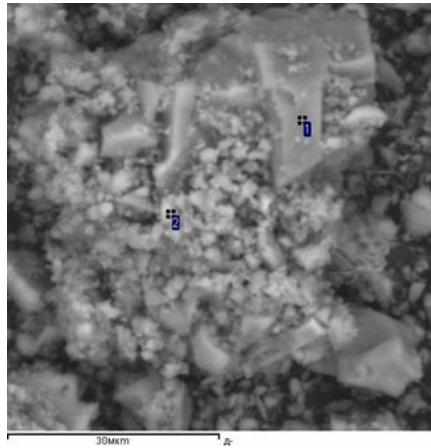


Рисунок 4.20 – Гидраты основной массы

Минералы слюды до данным рентгенофазового и электронно-зондового анализов соответствуют мусковиту; измеренный состав чешуек (размером ~20 мкм) в среднем близок к формуле  $(\text{Na}_{0.14}\text{K}_{0.63})_{0.8}(\text{Fe}^{2+}_{0.05}\text{Mg}_{0.02}\text{Al}^{\text{VI}}_{2.01}\text{Ti}_{0.01})_{2.1}(\text{Si}_{3.01}\text{Al}^{\text{IV}}_{0.99})_{4.0}\text{O}_{10}(\text{OH}_{2.00})_{2.0}$ , отражающей обогащенность натрием и алюминием.

Таблица 4.15 – Состав кристаллов основной массы, в вес. % (места анализа указаны на рисунок 4.21)

Спектр	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	FeO	Итого
1	8.66	—	18.76	61.65	1.66	7.61	0.40	98.74
2	4.24	0.23	12.12	71.43	5.03	5.57	0.28	98.91
3	0.92	0.21	1.14	5.98	0.23	44.52	—	53.00
4	2.36	0.54	1.25	4.35	0.27	43.17	—	57.44
5	0.74	—	1.03	4.06	0.33	42.55	—	48.70

Спектр EDX

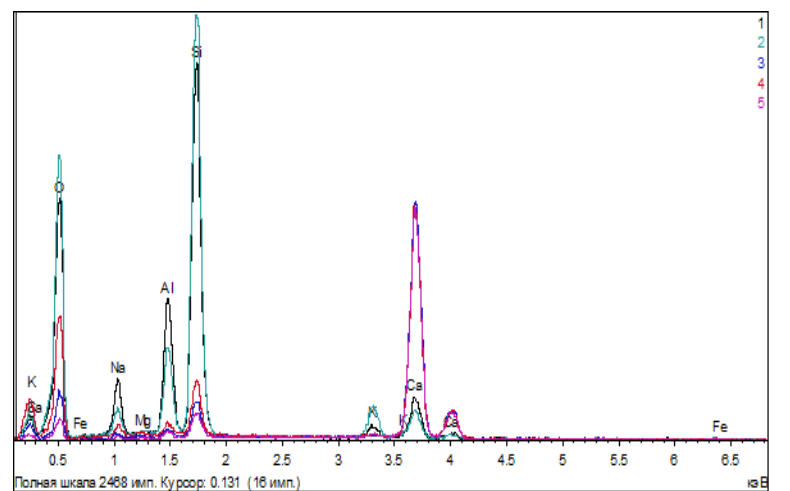
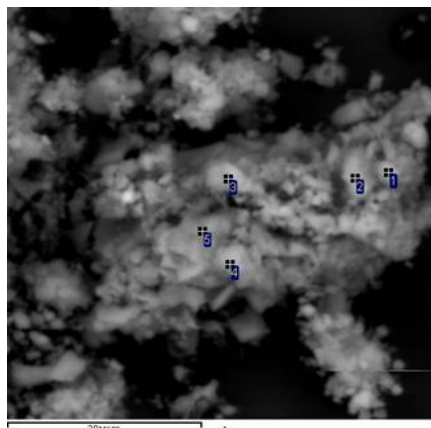


Рисунок 4.21 – Фазы основной массы



По результатам рентгенофазового анализа установлено присутствие кварца, полевых шпатов, близких к альбиту и ортоклазу, слюд, кальцита, цеолитов (рисунок 4.22). Цеолит по рентгеноструктурным данным идентифицируется как близкий к гаррониту<sup>1</sup>, отчетливо выражен основной рефлекс этой фазы ( $2\Theta - 12,4 (7,10\text{\AA})$ ). Электронно-зондовые исследования выявляют присутствие Na–Ca–Si гидратных аморфных соединений с высоким содержанием воды (рисунок 4.23, таблица 4.16) и сходных с ними по составу фаз, содержащих алюминий и близких по элементному составу к цеолитам (рисунок 4.24, таблицы 4.17; 4.18). Размер и неровность поверхности препаратов не позволяют провести измерения количественными методами, но можно констатировать близость состава к Ca–филлипситу или гаррониту (для которых характерно соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 2$ ).

Таблица 4.16 – Состав кристаллов слюды, в вес. %

Спектр	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	FeO	Итого
1	1.08	0.53	37.45	44.22	8.19	1.00	0.21	1.13	77.58

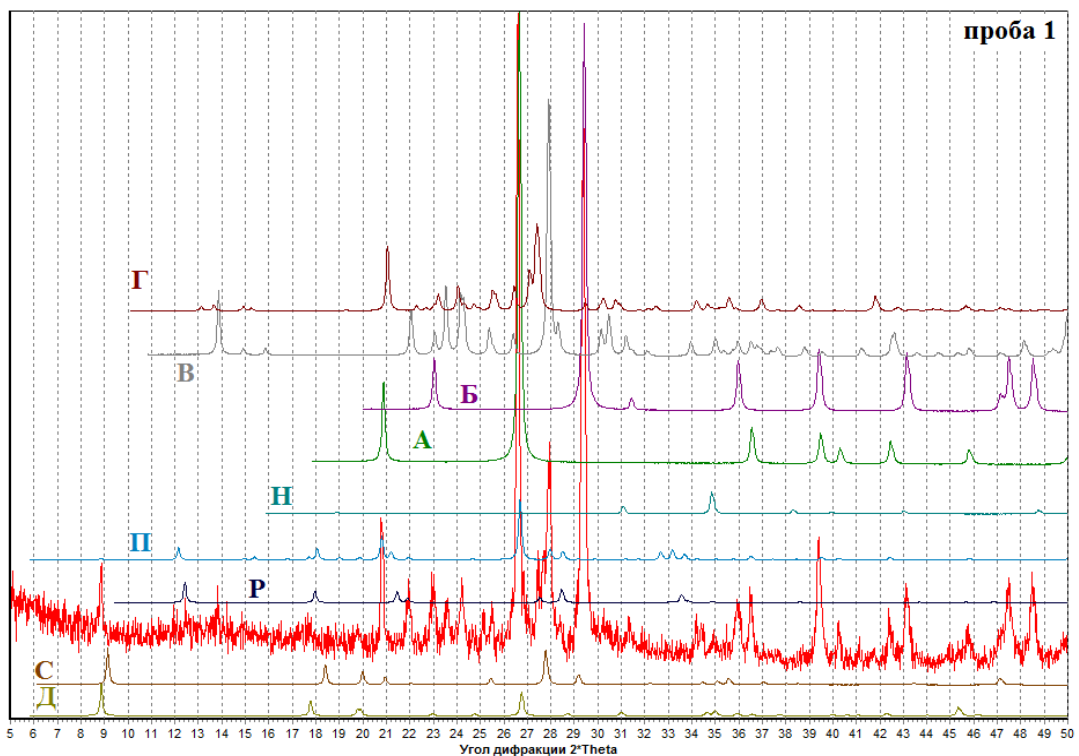


Рисунок 4.22 – Дифрактограмма образца в сопоставлении с данными базы PDF–2. Приведенные фазы сравнения: А – кварц, Б – кальцит, В – альбит, Г – калиевый полевой шпат, Д – мусковит, Н – анальцит, П – жисмондит, Р – гарронит, С – парагонит.

<sup>1</sup> Состав гарронита описывается теоретической формулой  $\text{Na}_2\text{Ca}_5\text{Al}_{12}\text{Si}_{20}\text{O}_{64} \cdot 27(\text{H}_2\text{O})$ , но известны широкие вариации его состава. Для сопоставления по рентгеноструктурным данным использована карточка PDF 85-1567.

Таблица 4.17 – Состав гидратных Na–Ca–Si соединений  
(место анализа указан на рисунке 4.23), в вес. %

Спектр	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	FeO	Итого
1	13.52	0.04	1.43	11.80	0.55	12.31	0.72	40.36

Спектр EDX

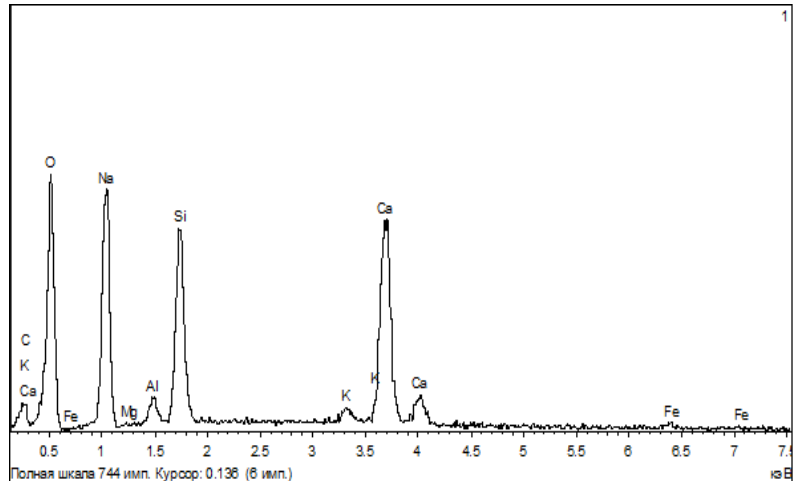
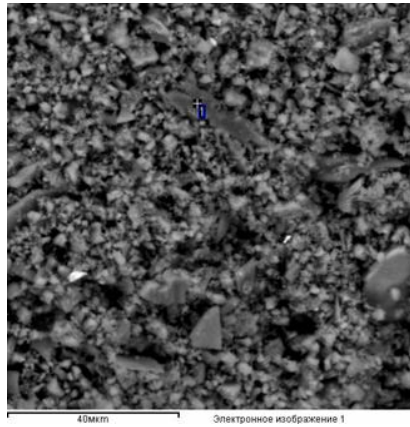


Рисунок 4.23 – Гидратные Na–Ca–Si соединения в структуре материала

Таблица 4.18 – Состав цеолитовой фазы (место анализа указан на рисунке 4.24), в вес. %

Спектр	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	FeO	Итого
1	5.12	17.07	40.91	0.39	6.47	0.13	71.09

EDX

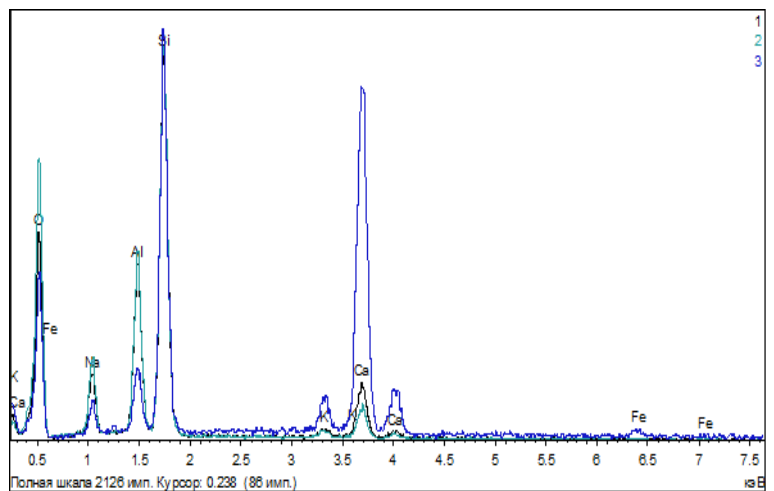
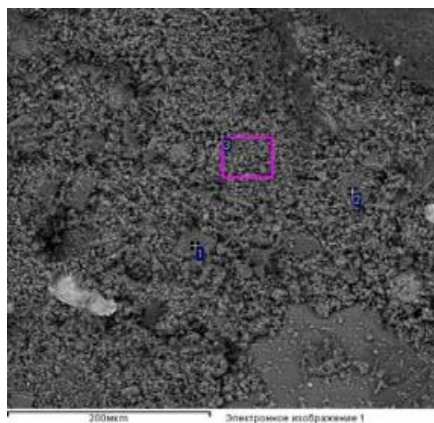


Рисунок 4.24 – Спектры кристаллов, близких к цеолитам основной массы

По результатам рентгенофазового анализа в цементном камне МНС с использованием тонкодисперсных порошков вулканического туфа и термоактивированного мергеля при 700 °С, установлено присутствие кварца,

полевых шпатов, близких к альбиту и ортоклазу, слюд, кальцита, цеолитов. Электронно–зондовые исследования также выявляют присутствие гидратных аморфных соединений Na–Ca–Si сходных по составу фаз, содержащих алюминий и близких по элементному составу к цеолитам.

#### **4.3 Топологическая модель структуры цементного камня в многокомпонентной наполненной системе «минеральные порошки – щелочной активатор»**

Установленные ранее закономерности процессов структурообразования щелочного цементного камня на основе доменного гранулированного шлака [3, 4, 54, 65, 151, 248, 259, 366] и проводимые в рамках работы исследования структуры цементного камня БВЩА с использованием минеральных добавок–порошков различной природы, но с схожим составом, показали, что алгоритм образования структуры БКЩА является во многом схожим.

Структуру цементного камня БВЩА можно представить гетерофазной дисперсной системой, в которой активными составляющими являются практически все компоненты. В МНС «термоактивированный мергель – вулканический туф – щелочной активатор» это проявляется в полной мере, об этом свидетельствуют сопоставление дифрактограмм образцов БВЩА, полученных на основе вулканического туфа и термоактивированного мергеля 700 °С (рисунок 4.25).

Сопоставление дифрактограмм образцов БВЩА, полученных на основе термоактивированного мергеля 700 °С с сопоставлением по сериям образцов, полученных с использованием разных групп сырья, показало, что при хорошей окристаллизованности новообразованных фаз видно проявление рефлексов таких кристаллических фаз, как кварц, кальцит, альбит, мусковит, филлипсит, гарронит, парагонит, цеолиты. При сопоставлении образцов вулканического туфа в диапазоне 12–13 град рефлекс, типичный для цеолитов (сопоставление с карточками О, Р).

Такие факторы, как степень дисперсности, концентрация щелочного раствора, форма и рельеф поверхности, количество активных центров кристаллизации, адгезия в межфазовой зоне, в комплексе влияют на процесс структурообразования и свойства цементного камня.

Модель структуры цементного камня многокомпонентной наполненной системы «активные минеральные порошки – щелочной активатор» представлена на рисунке 4.26.

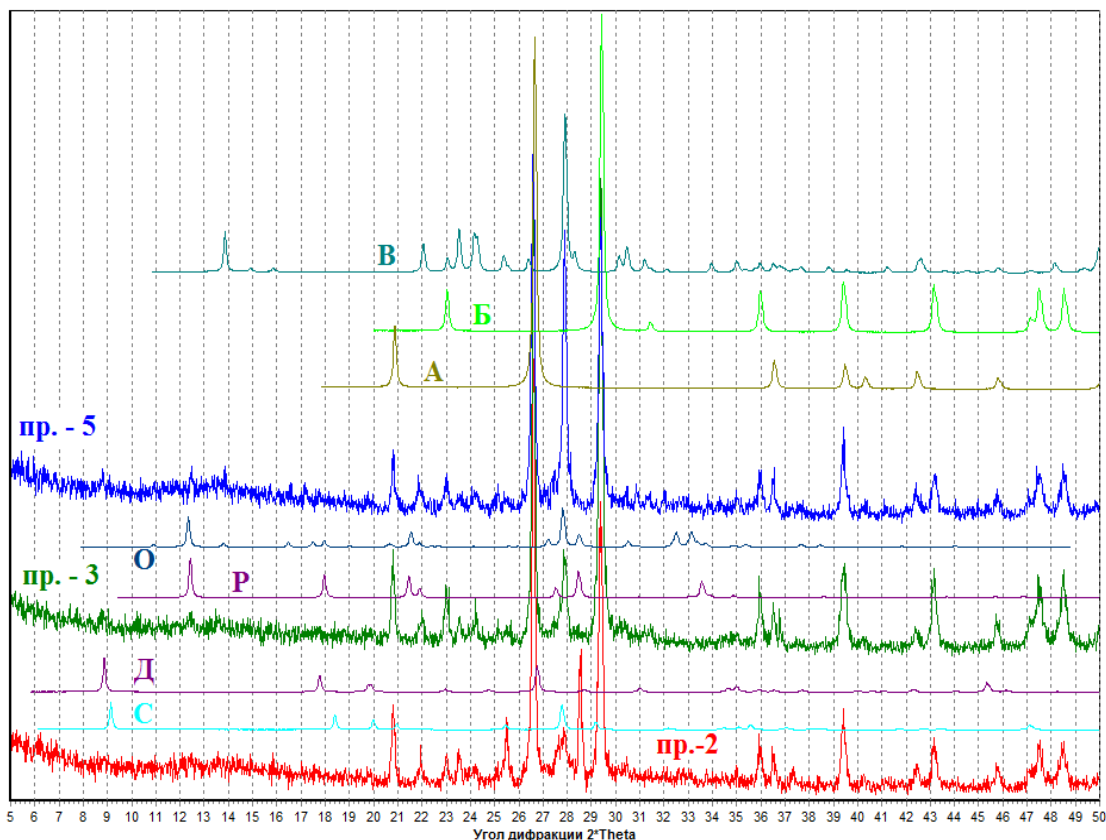


Рисунок 4.25 – Дифрактограмма образца БЦЩА «термоактивированный мергель – вулканический туф – щелочной активатор» в сопоставлении с данными базы PDF–2. Приведенные фазы сравнения: А – кварц, Б – кальцит, В – альбит, Д – мусковит, О – филлипсит, Р – гарронит, Н – анальцит, Г – калиевый полевой шпат.

Цементный камень БКЩА можно охарактеризовать, следующими структурными элементами:

- дисперсионная среда;
- межфазовая диффузионная контактная зона «частицы порошка – гель  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ »;
- реакционный минеральный порошок, состоящий из прореагировавшей и непрореагировавшей составляющих.

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  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ », поверхность минеральных частиц является подложкой для кристаллизации новообразований.

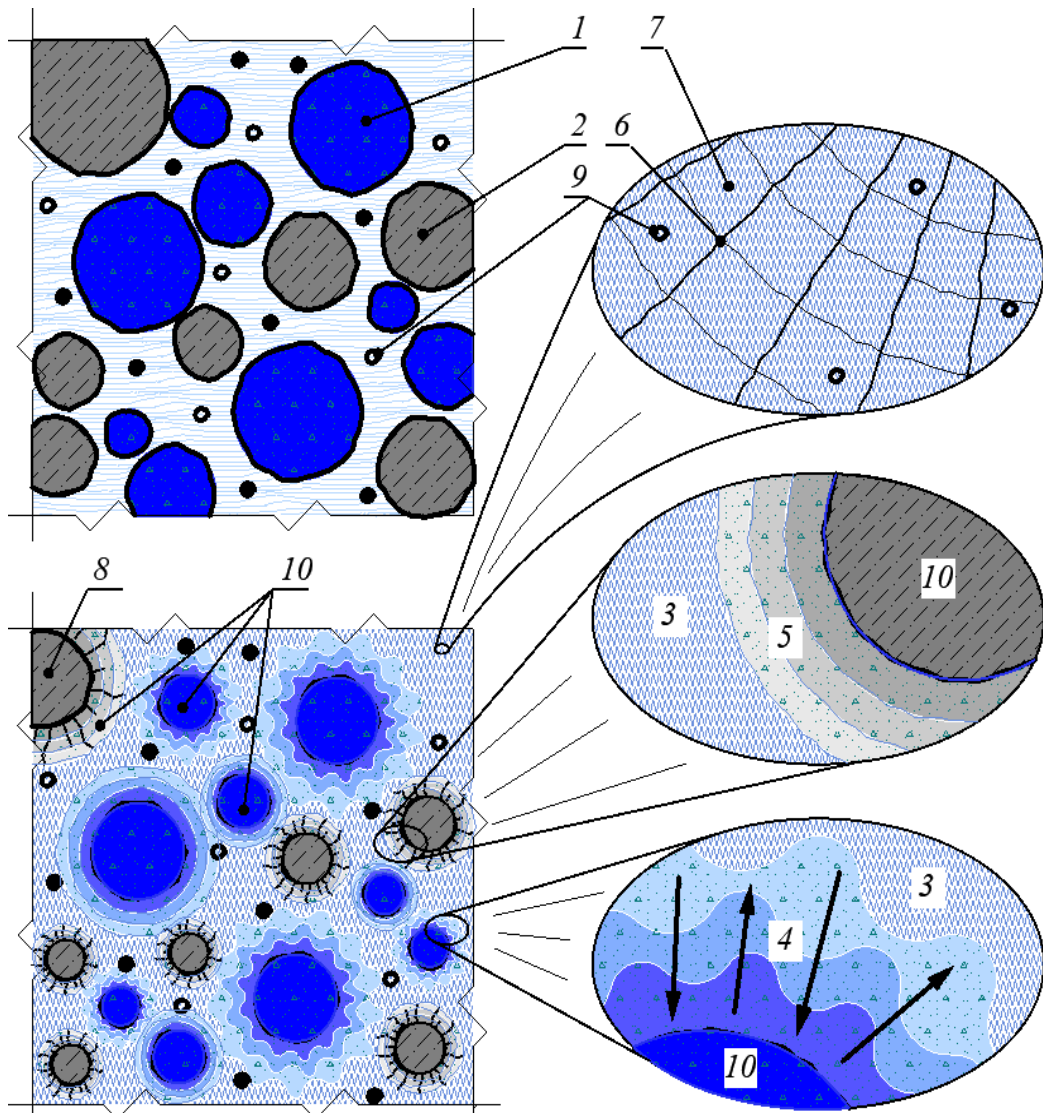


Рисунок 4.26 – Топологическая модель структуры БКЩА:

1 – частицы более реакционного порошка; 2 – частицы менее реакционного порошка; 3 – дисперсионная среда; 4 – межфазовая диффузионная контактная зона; 5 – щелочной затворитель в зоне контакта с твердыми частицами; 6 – кристаллические сrostки новообразований; 7 – прореагировавшие составляющие; 8 – непрореагировавшие составляющие; 9 – поры; 10 – кристаллические фазы в структуре

В бесклинкерной технологии самым важным моментом можно считать, то, что в регионах с отсутствием отходов черной металлургии, нецелесообразно ее развивать. Ведь невыгодно из-за огромных транспортных затрат перевозить доменные гранулированные шлаки, к тому же необходимо учитывать и то, что их надо будет еще подвергать механоактивации в дорогом помольном оборудовании. Поэтому предлагаемая технология получения БКЩА позволит создавать новые строительные материалы с меньшими

энерго– и ресурсосберегающими затратами и тем самым внести весомый вклад в улучшение экологической обстановки окружающей нас среды.

### **Выводы по 4 главе**

1. Исследованы и развиты научно–теоретические закономерности процессов формирования структуры многокомпонентной системы «минеральные порошки – щелочной активатор – модификатор», определена дисперсионная щелочная фаза, необходимая для протекания гидратационных процессов формирования цементного камня.

2. Установлено электронно–зондовыми исследованиями и рентгенофазовым качественным анализом цементного камня БВЩА, что во всех исследуемых многокомпонентных наполненных системах присутствует гидроалюмосиликатная цеолитовая фаза переменного состава, установлено присутствие кальцита, кварца, близкого к альбиту полевого шпата, слюд, цеолитов; в составе заполнителя присутствует калиевый полевой шпат.

3. Установлены закономерности процессов структурообразования щелочного цементного камня на основе минеральных порошков различной природы, подтверждена схожесть алгоритмов образования структуры БКЩА с известными ранее технологиями.

4. 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, близкого к альбиту калиевого полевого шпата, слюды, мусковита, сульфоалюминатов кальция, гидроалюминатов кальция, кальциевых силикатов, ларнита и др.

## **ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОГО И МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВОВ МИНЕРАЛЬНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ НА СОСТАВ НОВООБРАЗОВАНИЙ И СТРУКТУРУ БЕСКЛИНКЕРНОГО КАМНЯ**

### **5.1. Влияние системы «термоактивированный мергель – щелочной активатор» на состав и структуру цементного камня**

Для разработки рецептуры строительных композитов на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации в качестве порошкообразной составляющей вяжущей системы использовались реакционные и минеральные порошки, отличающиеся химическим и минералогическим составами. Процесс формирования структуры и свойств цементного камня будет зависеть в первую очередь, от природы порошкообразных компонентов вяжущей связки, и после уже определяться щелочным затворителем.

Влияние химического и минералогического составов порошкообразных компонентов системы исследовалось по изучению температурных эффектов в образцах, изучению термогравиметрических кривых образцов, определению содержания адсорбционной и конституционной воды.

Для проведения дифференциально–термического анализа использовался прибор Q – дериватограф –1000°C. Принцип работы данного дериватографа основан на непрерывной регистрации зависимости изменения массы образца от времени или температуры при его нагревании в соответствии с выбранной скоростью нагрева. Отличительной особенностью данного дериватографа является горизонтальный тип печи. Система взвешивания также является горизонтальной. Более подробно схема работы таких весов представлена на рисунке 5.1.

Балансир образца и балансир сравнения независимо прикреплены к приводному стержню. Как только меняется положения щели оптического сенсора, сигнал передается на другой конец балансира через приводной стержень, и весы фиксируют изменение массы. Токи, идущие к приводному стержню от исследуемого образца и образца сравнения, определяются и переводятся в единицы массы.

Состав фаз определяется с использованием метода дифференциально–термического анализа (ДТА). Основа этого метода состоит в учете тепловых изменений вещества при нагревании вещества, при этом на тепловые изменения влияет химическая структура и состав вещества.



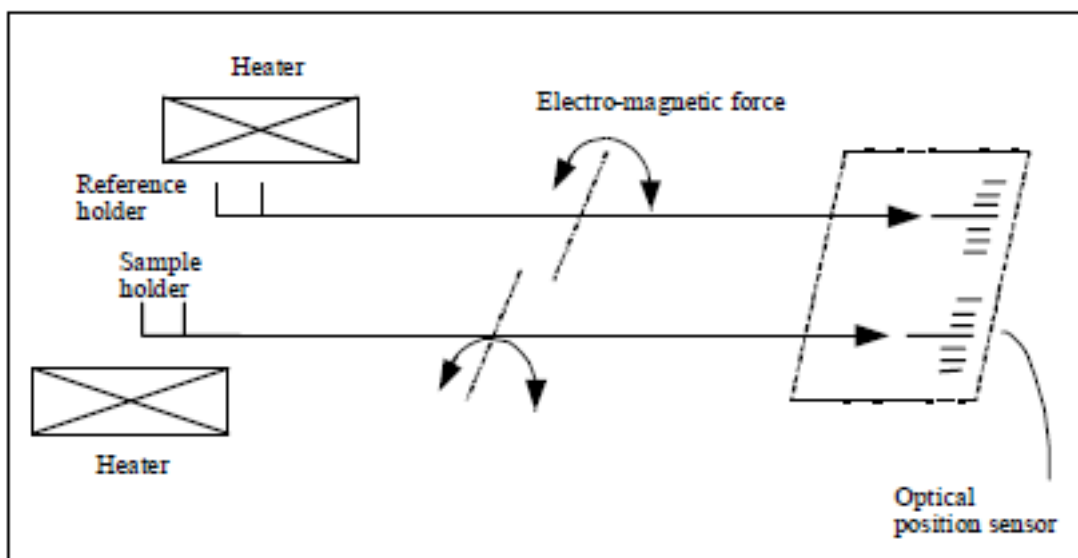


Рисунок 5.1 – Схема горизонтальных весов дериватографа Q – дериватограф –1000°C

Когда в результате термического воздействия в исследуемом образце происходит фазовое превращение или химическое изменение, которое сопровождается поглощением или выделением энергии, то возникает разность температур между образцом и эталоном, которая пропорциональна количеству поглощенной или выделенной энергии. Эта разность температур регистрируется на кривой ДТА в виде отклонения выше или ниже базисной линии и называется термическим эффектом. Термические эффекты, соответствующие процессам, связанным с поглощением энергии, и изображаемые на кривой ДТА в виде отклонения ниже базисной линии, называются эндотермическим, а связанные с выделением энергии и регистрирующиеся отклонением кривой ДТА вверх – экзотермическими [370, 371].

Термогравиметрические кривые (ТГ) кривые регистрируются в процессе нагревания. По ним определяется потеря массы вещества в процессе нагревания.

ТГ кривая вычерчивается графиком, оси которой в координатах абсцисса – температуры, ордината – потеря массы в граммах или процентах. Такая кривая называется простой или интегральной.

На термогравиметрическую кривую влияет много факторов, которые влияют на характер, воспроизводимость и точность результатов. Особенно сильно влияют два вида факторов на характер ТГ кривой. Один связан с измерительным прибором, а второй связан с характеристикой образца. К влиянию измерительным приборам относят: скорость нагревания печи и



скорость записи. При быстром нагреве степень разложения одного и того же образца меньше, чем при медленном нагреве. Скорость записи кривых изменения массы могут заметно влиять на форму кривых независимо от быстрого или медленного нагревания.

На ТГ кривую также влияет масса образца. Если масса образца большая, то на ТГ-кривой будут большие отклонения измерения температуры образца от линейного закона, как при эндотермической, так и при экзотермической реакции. При разной скорости диффузии образующегося газа через пустоты между твердыми частицами. При существовании больших градиентов температуры внутри образца, особенно при низкой теплопроводности образца [374].

Для определения оптимальных параметров проведения термического анализа исследовали влияние различных факторов на образец термоактивированный мергель 700 °С. Сначала выбрали массу навески 10 мг, образец данной массой занимает половину объема тигля. И нагревали до 1000 °С при скорости нагрева 10 °С/мин. Так как никаких термоэффектов не обнаружено в интервале температур 800–1000 °С, то дальнейшее нагревание проводили до температуры 900 °С. Увеличение скорости нагрева также приводит к увеличению температур при которых наблюдаются тепловые эффекты. Нагревание образца в печи происходит по заданной скорости нагрева и температура меняется каждую минуту на заданную величину независимо от того насколько изменяется температура образца. В зависимости от физических свойств образца, образец будет по-разному нагреваться. Повышение скорости нагрева приводит к запаздыванию температур каждой стадии, что связано с кинетикой нагревания и неравномерному распределению температур. Чем медленнее нагрев, тем однороднее нагревается образец и тем более синхронно в материале начинается каждая стадия [375]. Поэтому термические исследования проводились со скоростью 10 °С/мин.

Для выбора оптимальной массы навески. Были проведены исследования с массой навески 10 мг и с массой навески 20 мг. При увеличении массы навески происходит сдвиг ТГ-кривых в область более высоких температур. Все термические эффекты регистрируются при более высоких температурах. Но при изменении массы навески процентная потеря массы остается неизменной. Поэтому исследования проводились с массой образцов 10 мг.

Еще более поразительной является зависимость пиковых температур от количества минерала, дающего газообразные продукты. Это означает обезвоживание или дегидроксилирование. (газообразный продукт =  $H_2O$ ) и разложение (например, карбонатов, газообразных продукт =  $CO_2$ ). Пик эндотермической дегидратации или разложения варьируется при этом

экспоненциально от парциального давления газообразных продуктов. Это влияние является основным.

В этом случае газообразный продукт ( $\text{CO}_2$ ) тяжелее атмосферы печи (воздух), и будет образовывать покров над образцом, тем самым препятствуя продвижению разложения:  $\text{SrCO} \sim \sim \text{SrO} + \text{CO}_2$ .

Как показано [373] температура пика разложения, как функция количества стронцианита в образце почти прямая линия в линейном логарифмическом участке. Это означает, что влияние парциального давления на разложение имеет экспоненциальный характер. Естественно, эта прямая линия появится только в том случае, если все факторы учтены, влияющие на тепловые характеристики. Милодовски и Морган [374] подтвердил эту взаимозависимость, исследуя небольшие количества доломитов с помощью анализа эволюции  $\text{CO}_2$ , в то время как исследования Warne [374] подчеркивают осторожность, с которой должно поддерживаться постоянство условий определения ДТА.

Приемлемые и воспроизводимые результаты могут быть получены с помощью ДТА, выполненного строго в стандартных условиях или из точного знания факторов, которые будут влиять на результаты и масштаб эффектов.

Перед выполнением исследований была проведена пробоподготовка. Образцы перед исследованием измельчались в ступке до однородных размеров. Тигель перед каждым исследованием мылся и высушивался при температуре  $500\text{ }^\circ\text{C}$  в течении 3 часов. Тигель использовался корундовый.

Эксперимент проводится в определенной последовательности:

1. Подготовка образца и тиглей;
2. Установка пустых тиглей в нагревательную камеру дериватографа;
3. Взвешивание пустого тигля;
4. Извлечение пустого тигля;
5. Помещение измельченного образца в тигель;
6. Взвешивание тигля с образцом;
7. Выбор температурного интервала для проведения исследований;
8. Выбор скорости нагрева;
9. Проведение исследований;
10. Анализ результатов исследований.

Образцы исследовались, как говорилось ранее, до температуры  $900\text{ }^\circ\text{C}$  и скоростью нагрева  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Для определения потери массы при разных температурах нагревания необходимо:

- на кривой потери массы отметить точки перегиба;

- общую потерю массу измерить в мг и в процентах;
- определить потери массы при различных превращениях пропорционально общей потери массы.

Качественный анализ ТГ и ДТА кривых основан на двух принципах: принципе соответствия и принципе характеристичности.

По принципу соответствия любому изменению в тепловом потоке или массе в процессе нагревания или охлаждения соответствует пик на кривой ДТА или ТГ.

По принципу характеристичности количество изменения массы для каждого вещества строго характерны также как температурный интервал проявления эндо– или экзоэффекта.

Все вещества имеют определенную термическую характеристику, которая проявляется при нагревании или охлаждении, и зависит от состава, свойств, структуры, механизма и кинетики превращений. По кривым ТГ и ДТА можно получить качественную характеристику исследуемого вещества.

Температуры превращения веществ остаются практически неизменными, независимо от того в чистом виде вещество или в виде примеси в этом состоит суть качественного фазового анализа веществ. Но провести качественный анализ можно только в случае если вещества не реагируют друг с другом. При исследовании смеси минералов можно идентифицировать только те превращения, температурные эффекты которых не совпадают между собой. Если минерал имеет несколько пиков, то можно идентифицировать даже если температурные эффекты совпадают [376].

Анализ ТГ и ДТА кривых состоит из двух этапов:

- 1) выполнение исследования и запись кривой;
- 2) расшифровка кривой.

При анализе кривые «стандартов» – чистых минералов (солей) сравнивают с ДТА и ТГ кривыми исследуемого вещества и по характерным термическим эффектам определяют присутствие их в исследуемом образце. Кривые «стандартов» приводятся в соответствующих справочниках. При исследовании данных образцов использовались справочные таблицы, в которых для различных минералов указаны характерные термические эффекты, соответствующие им температурные интервалы, а также изменение веса.

Характерными геометрическими элементами термогравиметрической кривой (ТГ) для одностадийного разложения (рисунок 5.2) являются: точка В, при которой начинается разложение, т.е. это температура ( $T_1$ ), при которой общее изменение массы заметно; точка С, соответствующая окончанию

реакции при температуре  $T_2$ , когда изменение массы достигает максимального значения.

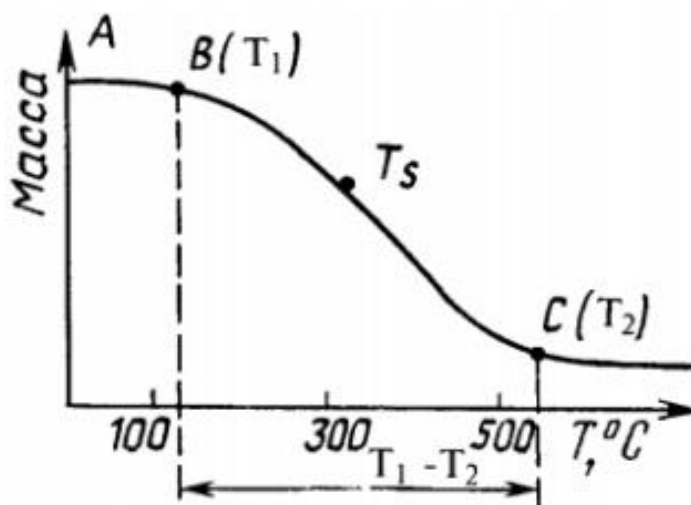


Рисунок 5.2 – Термогравиметрическая кривая одностадийного разложения

Точка  $T_s$  является точкой перегиба кривой BC и имеет важное значение при изучении кинетики процесса разложения. Температурный интервал, в котором протекает соответствующая реакция, определяется как разность начальной и конечной температур, т.е.  $T_1 - T_2$ . Для эндотермических реакций разложения  $T_1$  и  $T_2$  возрастают с увеличением скорости нагрева, причем  $T_2$  растет быстрее, чем  $T_1$ .

При расшифровке интегральных кривых потери веса в практике термического анализа минеральных многокомпонентных составов возникают большие трудности, особенно если есть перекрытие процессов разложения, принадлежащих разным компонентам анализируемой смеси.

Анализ образцов цементного камня на вяжущей связке «термоактивированный мергель 700 °C – щелочной раствор» проводили в следующем режиме: нагревали до 900 °C со скоростью 10 °C/мин. Масса навески 9,8 мг. Кривая простого термического анализа и термогравиметрическая (ТГ) кривая образца представлена на рисунке 5.3.

На кривой простого термического анализа видны следующие пики: экзоэффект при 50°C, эндоэффекты при 380, 480, 640 и 660°C и небольшой эндоэффект при температуре 150 °C.

Данные эффекты определения минералов по Бергу соответствуют: мусковиту, гидромусковиту и монтмориллониту (таблица 5.1). Для искусственных минералов данные тепловые эффекты (по Бергу) характерны для гидрохлоралюмината кальция, либо гидроксида алюмосиликата.

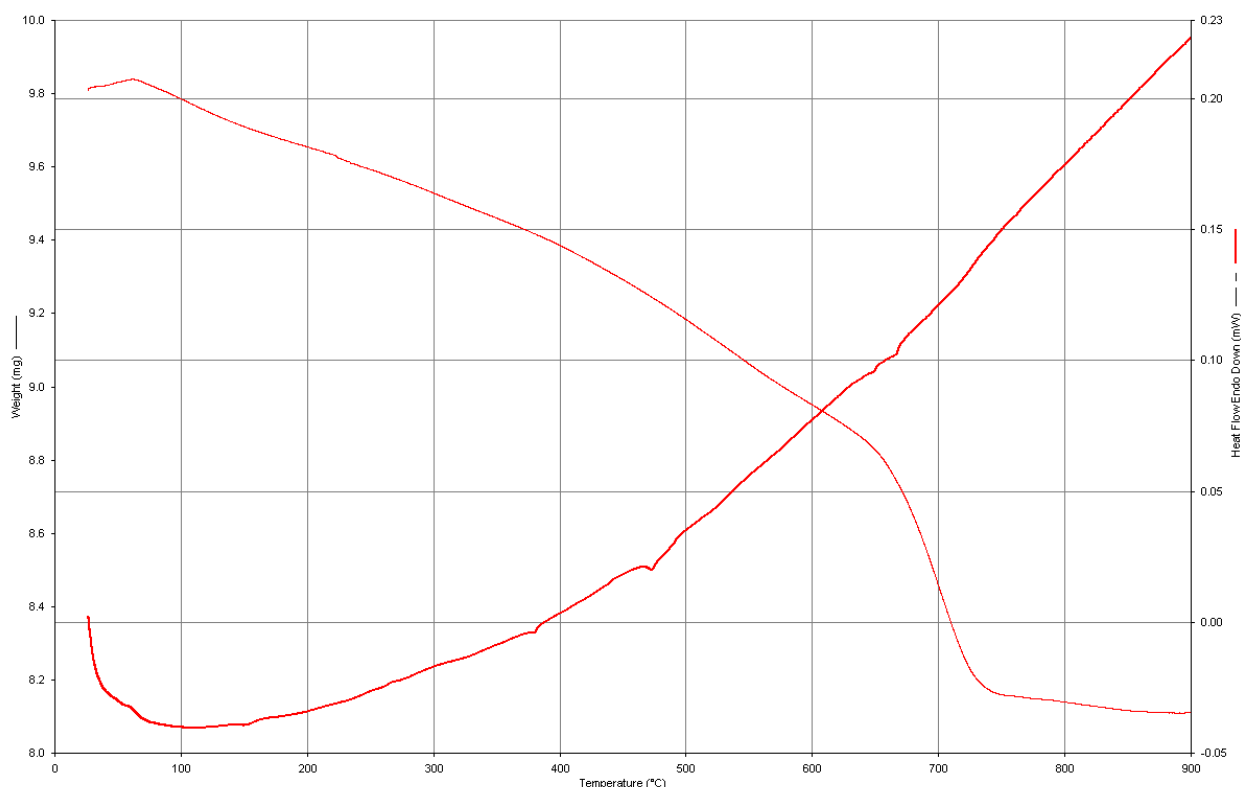


Рисунок 5.3 – Кривая простого термического анализа и ТГ кривая термоактивированного мергеля (700 °С)

Таблица 5.1 – Определение минералов (по Бергу)

Температура эффекта, °С	Минералы
150–200	Аллофан (вермикулит), гидробиотит, гидромусковит, гипс, глауконит, змеевик, монтмориллонит, алюминит
310–400	Бейделит, вермикулит, гетит, гидромагnezит, гипс (экз), манганит (экз), полигалит, сапонит, сидерит
460–500	Алунит, мусковит, родохрозит
600–650	Аноксит (галлуазит), гидромусковит (мусковит), накрит (пиролюзит)
650–700	Дикит, змеевик, монтмориллонит (накрит)

Все эффекты на простой термической кривой имеют низкую интенсивность. Это связано с тем, что при малом количестве превращающейся фазы и малом удельном тепловом эффекте на единицу массы тепловые эффекты на кривой простого термического анализа малозаметны либо вообще не заметны, т.е. их можно пропустить из-за низкой чувствительности данного метода. Гораздо большей чувствительностью обладает метод

дифференциально–термического анализа (ДТА). Кривая ДТА термоактивированного мергеля (700 °С) представлена на рисунке 5.4.

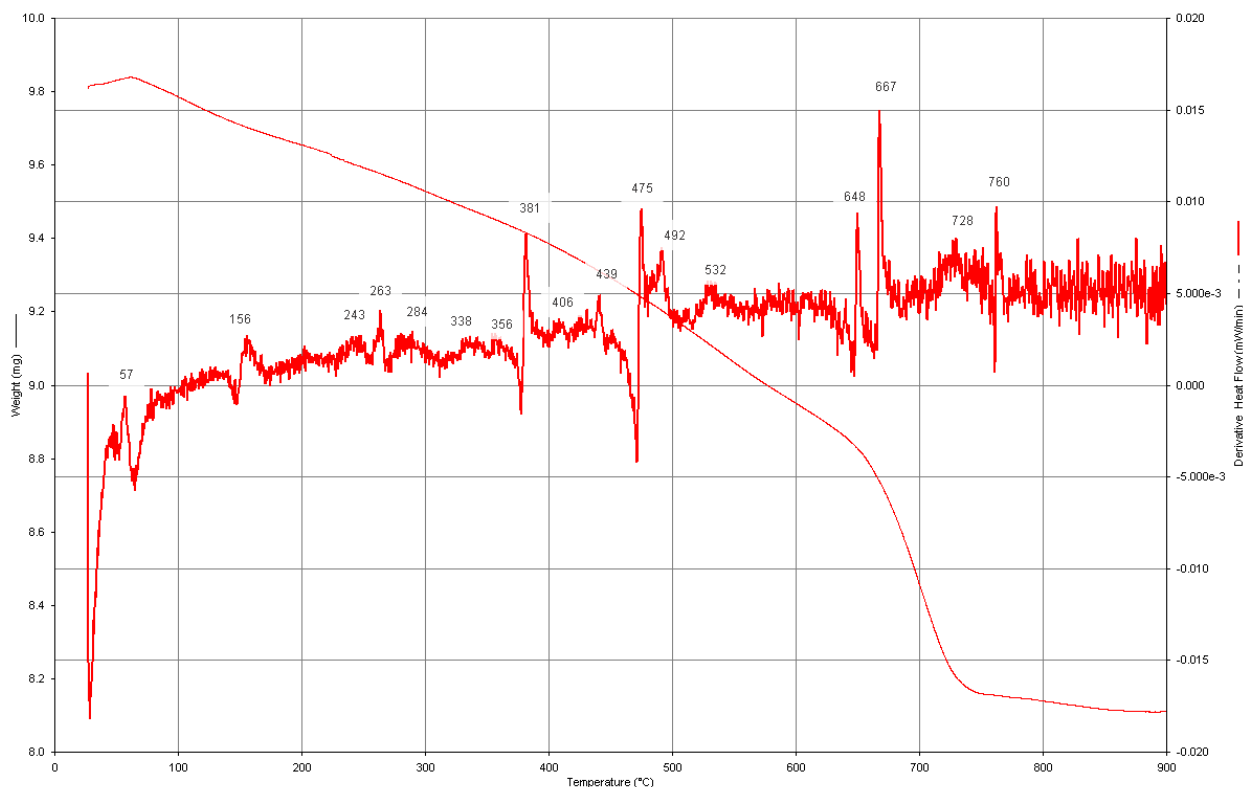


Рисунок 5.4 – ТГ и ДТА кривая термоактивированного мергеля (700 °С)

Для термоактивированного мергеля (700 °С) наблюдаются следующие тепловые эффекты:

1. экзоэффекты при температурах: 64, 148, 377, 470, 758;
2. эндоэффекты при температурах: 57, 156, 245, 264, 284, 338, 356, 381, 406, 439, 475, 492, 538, 648, 667, 728, 760.

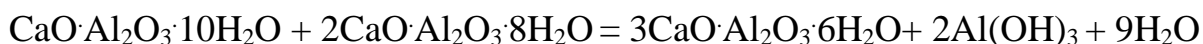
Тепловые эффекты при температурах до 100 °С соответствуют адсорбции газов над поверхностью мелкодисперсного образца глинистого минерала.

Эндоэффекты при температуре 156 и 284 °С соответствуют гидратации гидроалюмината кальция состава  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Данный гидроалюминат очень неустойчив. Поэтому процесс гидратации сопровождается переходом в восьмиводный гидроалюминат, который имеет гексагональную кристаллическую решетку, и гидроксид алюминия.



Если в системе находятся одновременно десятиводный и восьми водный гидроалюминат кальция то при повышенных температурах 150 °С происходит

переход в шестиводный трехкальциевый гидроалюминат  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , с выделением  $2\text{Al}(\text{OH})_3$ :



При этом происходит изменение структуры из гексагональной кубической структуры в кубическую. В результате чего возникают сильные внутренние напряжения. Они нарушают структуру материала, вызывают образование микро- и макротрещин, уменьшают прочность.

Эндоэффекты при температуре 338, 538 °С 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  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Также при этой температуре возможно разложение гидроокиси кальция, которая содержится в образце либо образована в результате активации метасиликат натрия + NaOH (75:25%).

Эндоэффекты при температуре 245, 264 °С соответствуют удалению цеолитной воды либо указывают на наличие гелеобразного оксида железа.

Эндоэффект при температуре 475 °С указывает на наличие мусковита в структуре образца.

Эндоэффекты при температуре 475, 667 °С соответствуют кальциту.

Эндоэффекты при температуре 728 и 760 °С разрушение решетки мусковита.

Рассмотрим данные тепловые эффекты более подробно.

Для данного образца наблюдается экзотермический эффект при температуре 50 °С, сопровождающийся увеличением массы. Процессы такого типа возможны с участием атмосферы, чаще всего это окисление образца кислородом воздуха с образованием твердых продуктов. Либо это адсорбцией газа порошкообразным пористым материалом, что более вероятно, так как по данным ДТА и РФА в структуре термоактивированного мергеля есть цеолиты. Цеолиты являются прекрасными адсорбентами. Такие эффекты характерны для глинистых минералов цеолитного состава. Также возможна карбонизация гидроксильных групп, связанных с кальцием и алюмосиликатными гидратными соединениями. Появление эндоэффекта при температуре 57 °С в атмосфере воздуха может быть связано с ионным обменом между гидроксидом кальция и алюмосиликатами. Данный эффект наблюдается, если алюмосиликаты имеют строение цеолитов. Предположение о том, что процессы происходят только на поверхности, основано на низком увеличении массы и небольшом тепловом эффекте, который его сопровождает.

Так как заполнителем являлся кварцевый песок, а активатором был метасиликат натрия, то при наличии на поверхности ионов кальция, возможна реакция гидроксида кальция с кварцевым песком; образуются гидросиликаты

тоберморитовой группы CSH (B) с явно выраженным пластинчатым строением кристаллов.

Наблюдаемый эндотермический эффект при температуре 60–200 °С, в соответствии с данными работ [377 – 379], характерен для удаления адсорбционной воды. Адсорбционная вода содержится в образцах с высокой удельной поверхностью частиц. Образцы с высокой удельной поверхностью частиц и слабокристаллической структурой дают широкий, небольшой эндотермический эффект на кривой простого термического анализа (рисунок 5.3). Данный температурный эффект отсутствует у образцов с высокой степенью кристалличности. Эндоэффект сопровождается потерей массы около 1 %. Если посмотреть на термограиметрическую кривую образца термоактивированного мергеля (700 °С), то можно заметить, что потеря массы в этом диапазоне температур составляет 1,4 %, что связано с более высокой удельной поверхностью.

Эндоэффект при температуре 264 °С и экзоэффект при температуре 377 °С характерны для гелеобразных окислов железа. При температуре 264 °С происходит их дегидратация, а при температуре 377 °С их окисление.

Эндоэффект при температуре 406 °С характерен для калий замещенной формы натролита. При данной температуре происходит фазовый переход I рода. Структура вероятнее всего ниже ромбической. При замещении калия возникают связи вода–вода. При данном фазовом переходе изменяется положение воды.

Эндоэффект при температуре 439 °С связан скорее всего с дегидратацией вторичного кальцита и различных гидросиликатов.

Экзоэффект при температуре 470 °С и эндоэффект при температуре 356 °С могут быть связаны с содержанием в структуре лепидокрокита состава  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  или  $\gamma\text{-FeO(OH)}$ . При температуре 356 °С происходит его дегидратация, а при температуре 470 °С переход  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

По справочным таблицам эндоэффект при температуре 475 °С может быть связан с дегидратацией  $\text{Ca(OH)}_2$ , но он должен сопровождаться потерей массы, а на кривой ДТА в этой области нет перегибов. А также эндотермический эффект в области температур 400–650 °С в соответствии с данными работы [380] описывает процесс дегидрооксилирования каолинита. Каолинит состава  $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{O}_4(\text{OH})_8$  представляет собой слои кремнийкислородных тетраэдров, которые связаны через ионы кислорода с алюмогидроксикислородными октаэдрами, при этом ион алюминия находится в окружении двух ионов кислорода, связанных с ионом кремния, и четырех гидроксил-ионов  $\text{OH}^-$  [380]. При этом происходит удаление гидроксильных групп, которые завершают слоевой пакет ( $8 \text{OH}^- - 4 \text{H}_2\text{O} + 4\text{O}^{2-}$ ) Данный процесс



заканчивается образованием метакаолинита  $Al_4[Si_4O_{10}]O_4$ , связь между слоями которого, вероятно через связь Si–O–Al. Данный тепловой эффект также должен сопровождаться потерей массы.

Эндотермический эффект при температуре 475 °С без потери массы может соответствовать кальциту. Это же подтверждают и другие тепловые эффекты. Для кальцита характерны следующие эффекты:

- на ТГ кривых проявляется штрихом в области температур 290–330 °С. Штрих появляется из-за почти мгновенной потери массы. Этот эффект по литературным источникам [381] является следствием декрепитации кальцита. При декрепитации кальцита происходят дискретные выбросы массы и при этом не наблюдаются тепловые эффекты. На ТГ кривой данного пика нет, так как он характерен только для кристаллов кальцита больше 1000 мкм.

- Эндоэффект при температуре 480–550 °С без потери массы, при котором наблюдается раскалывание кристаллов кальцита, в следствии дегидратации.

- Эндоэффект с потерей массы при температуре выше 650–660 °С, характерен для разложения кальцита с образованием диоксида углерода.

При температуре 640 °С эндоэффект также характерен для карбоната магния и может свидетельствовать о наличии глинистых минералов групп каолинита. Также в температурном интервале 600–750 °С происходит потеря конституционной воды.

Термогравиметрическая кривая имеет два перегиба. Первый при температуре 50 °С при этом масса образца увеличивается на 0.3 мг за счет адсорбции газов над поверхностью мелкодисперсного образца. Второй перегиб в области 600–750 °С.

По кривым ТГ можно рассчитать потерю массы и содержание адсорбционной воды в структуре образцов. На рисунке 5.5 представлена ТГ кривая зависимости потери массы в % от температуры.

Температурный интервал удаления адсорбционной воды 60 – 200 °С. Определим потерю массы в данном интервале температур. Общая потеря массы составляет 17,33 % в интервале температур 30–900 °С. Потеря массы в температурном интервале 60–200 °С составляет 1,4 %. Теперь рассчитаем содержание адсорбционной воды.

$$X = \frac{1,4 * 100}{17,33} = 8,09\%$$

Таким образом содержание адсорбционной воды находится в пределах 7 – 9%. Так как погрешность данного метода около 1%.

Потеря конституционной воды происходит при температуре 650–750 °С. Потеря массы в данном температурном интервале составляет 8,2 %. Теперь рассчитаем содержание конституционной воды.

$$X = \frac{8,2 \cdot 100}{17,33} = 47,32\%$$

Таким образом потеря конституционной воды составляет 46–48%.

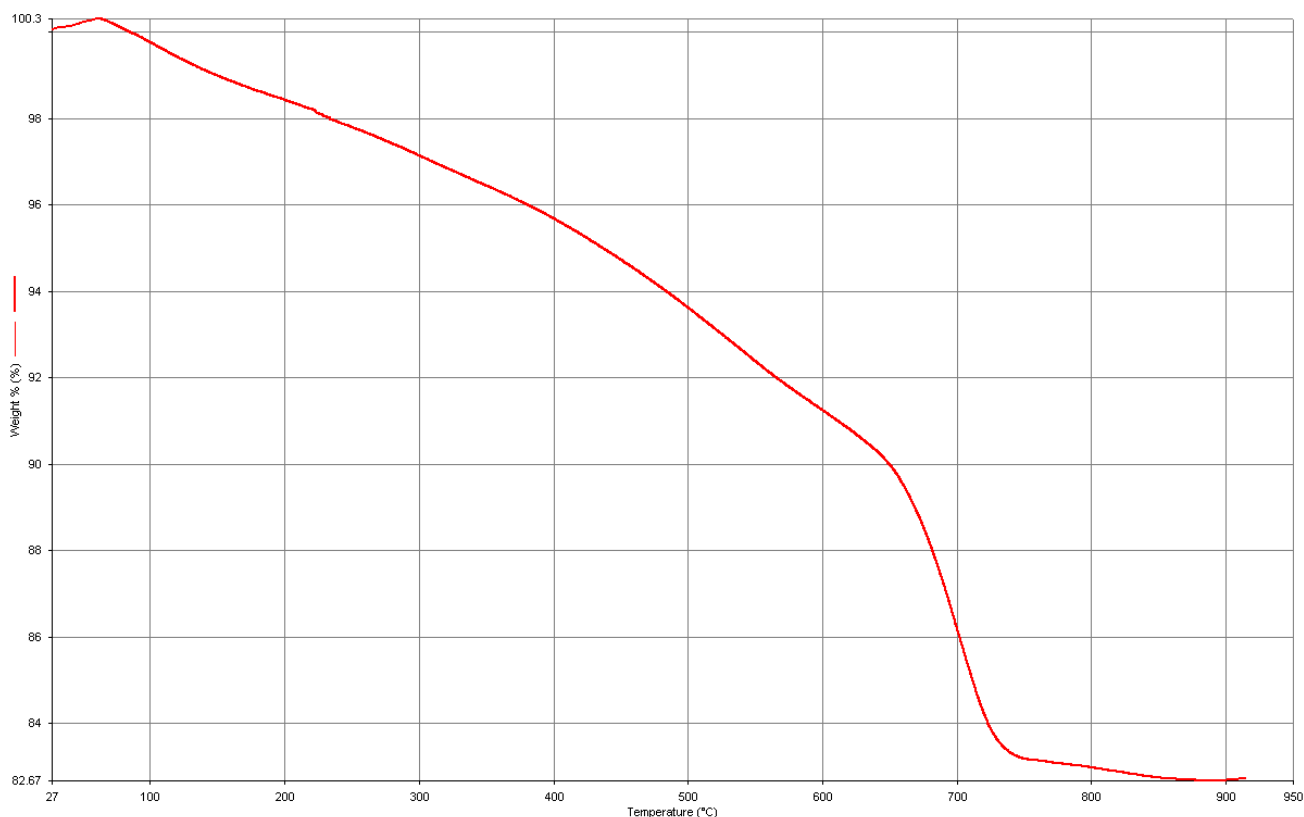


Рисунок 5.5 – ТГ–кривая термоактивированного мергеля, 700 °С

По данным рентгенографии установлено присутствие кальцита, кварца, близкого к альбиту полевого шпата, немного цеолитов и слюд типа мусковит–гидромусковит.

Данные термогравиметрии подтверждают присутствие кальцита, слюд типа мусковита–гидромусковита, а также каолинита.

Исследование цементного камня на портативном рентгенофлуоресцентном анализаторе МетЭксперт (УНУ САФУ) по измерению массовой доли химических элементов в веществах в твердом состоянии, представлено на рисунке 5.6 и в таблице 5.2.

Результаты исследования подтвердили присутствие в цементном камне гидросиликатов кальция и гидроферритов кальция.

Образцы цементного камня «термоактивированный мергель (700 °С) – щелочной раствор» исследовались на приборе ИК–Фурье спектрометр Shimadzu IR Prestige–21 с приставкой нарушенного полного внутреннего

отражения (НПВО) Miracle фирмы PikeTechnologies для выполнения инфракрасного спектрометрического анализа (ИКС).

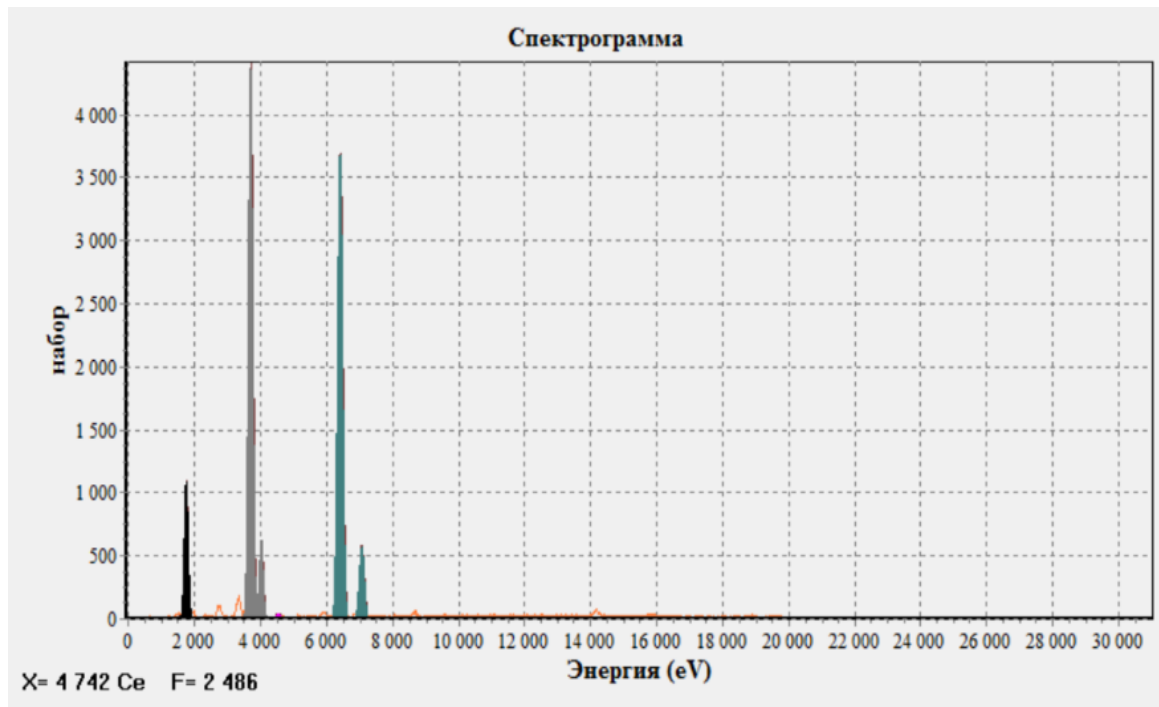


Рисунок 5.6– Спектрограмма цементного камня «термоактивированный мергель (700 °С) – щелочной раствор»

Таблица 5.2 – Элементный состав цементного камня

Элементы	Содержание, %
Si	36,61
Ca	45,16
Ti	0,39
Fe	17,82

Подготовленные образцы цементного камня на основе вяжущей связки «термоактивированный мергель (700 °С) – щелочной раствор» подвергались ИКС, основанной на избирательном поглощении излучения инфракрасной части спектра веществом при прохождении через него этого излучения. На ИКС анализах минералы группы кальцит, доломит характеризуются пиками поглощения при  $1450\text{--}1435\text{ см}^{-1}$ ;  $887\text{--}897\text{ см}^{-1}$ ;  $748\text{--}710\text{ см}^{-1}$  (рисунок 5.7).

Показания пиков ИКС – продуктов гидратации цементного камня состава «термоактивированный мергель (700 °С) – щелочной раствор» приведены в таблице 5.3.

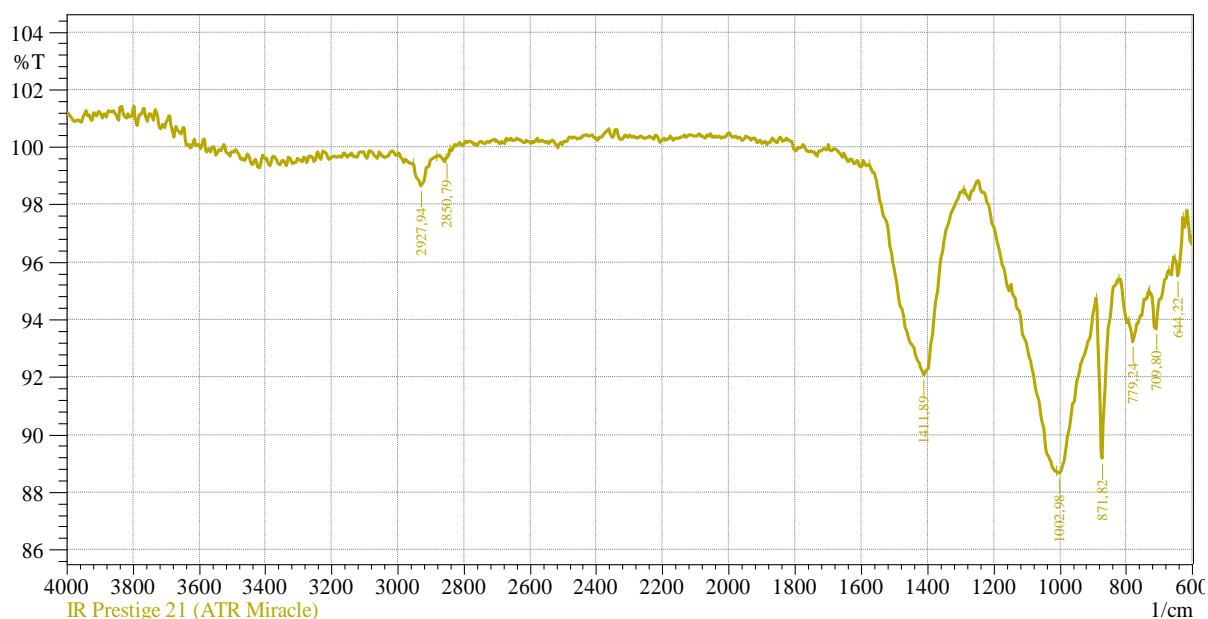


Рисунок 5.7 – ИКС продуктов гидратации цементного камня состава «термоактивированный мергель (700 °С) – щелочной раствор»

Таблица 5.3– Пиков ИКС – продуктов гидратации цементного камня состава «термоактивированный мергель (700 °С) – щелочной раствор»

No.	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	644,22	95,526	1,061	651,94	628,79	0,388	0,076
2	709,80	93,678	1,547	729,09	671,23	1,349	0,157
3	779,24	93,231	0,905	790,81	732,95	1,543	0,110
4	871,82	89,189	5,454	887,26	821,68	2,019	0,540
5	1002,98	88,675	0,445	1010,70	891,11	4,626	0,177
6	1411,89	92,067	6,807	1573,91	1292,31	5,477	4,165
7	2850,79	99,589	0,118	2854,65	2843,07	0,016	0,003
8	2927,94	98,657	0,860	2954,95	2881,65	0,261	0,118

Таким образом из физико–химических анализов продуктов гидратации выше указанных составов строительных композитов на бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием некондиционного природного и вторичного сырья присутствуют образования таких минералов, как кварц  $\text{SiO}_2$  – d/n (4,24;3,34;2,45;2,28;2,23;2,12;1,81;1,53Å); кальцит  $\text{CaCO}_3$  –d/n (3,84;3,029;2,49;2,277;1,91;1,86;1,52 Å); ортоклаз  $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$  – d/n (6,44;4,25;4,02;3,18;2,99;2,28;1,72;1,53 Å).

## 5.2 Влияние системы «термоактивированный мергель – вулканический туф – щелочной активатор» на состав и структуру цементного камня

Анализ образца цементного камня на вяжущей связке «термоактивированный мергель – вулканический туф – щелочной раствор» проводился в следующем режиме: нагревали до 900 °С, со скоростью 10 °С, масса навески составляла 10 мг. Кривая простого термического анализа и термогравиметрическая (ТГ) кривая образца представлена на рисунке 5.8.

На данной кривой простого термического анализа и ТГ кривой видны следующие тепловые эффекты: эндоэффекты при температуре 120, 480, 640, 660 °С с потерей массы, и эндоэффект при температуре 380 °С без потери массы.

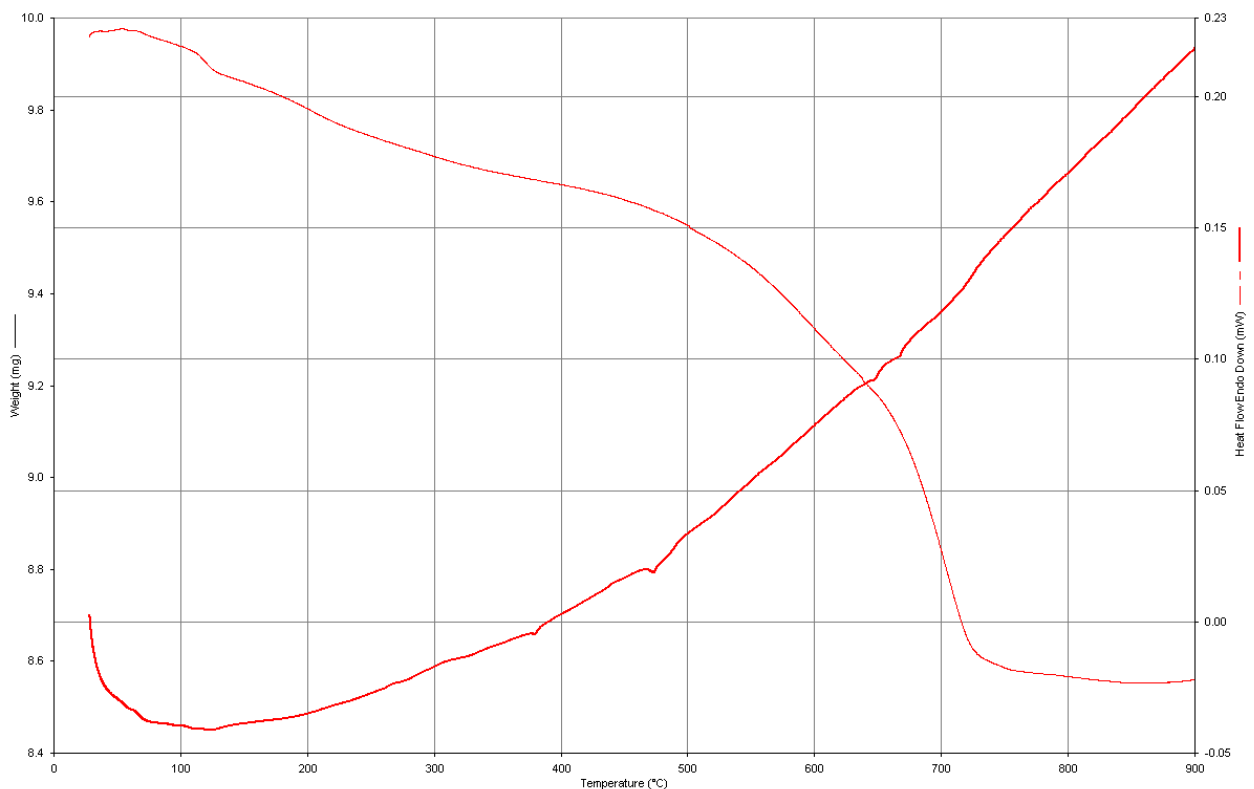


Рисунок 5.8 – Кривая простого термического анализа и термогравиметрическая (ТГ) кривая образца на вяжущей связке «термоактивированный мергель – вулканический туф – щелочной раствор»

Все эффекты на простой термической кривой имеют низкую интенсивность. Это связано с тем, что при малом количестве превращающейся фазы и малом удельном тепловом эффекте на единицу массы тепловые эффекты на кривой простого термического анализа малозаметны либо вообще не заметны, т.е. их можно пропустить из-за низкой чувствительности данного

метода. Гораздо большей чувствительностью обладает метод дифференциально–термического анализа (ДТА). Кривая ДТА вулканического туфа с термоактивированным мергелем представлена на рисунке 5.9.

На ДТА кривой видны следующие эндотермические эффекты: 66, 99, 112, 130, 264, 286, 336, 381, 438, 451, 474, 491, 647, 667, 723 °С.

Эндотемпературные эффекты при температурах 66, 99 °С связаны с наличием гидросиликата кальция (жидкое стекло). При температуре 66 °С происходит его инконгруэнтное плавление. При температуре 99 и небольшом тепловом эффекте при 173 °С наблюдается его ступенчатая дегидратация.

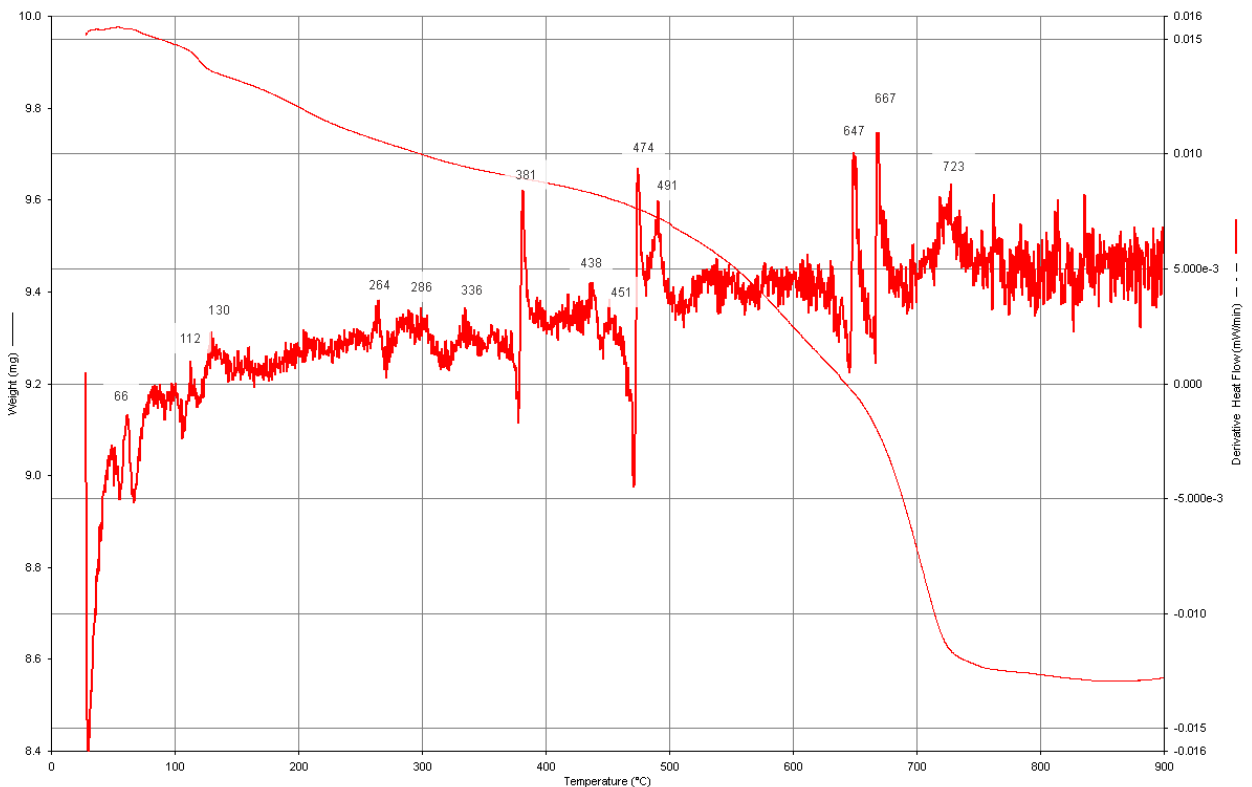


Рисунок 5.9 – ТГ и ДТА кривая образца на вяжущей связке «термоактивированный мергель – вулканический туф – щелочной раствор»

Появление эндоэффекта при 130 °С по сравнению с кривой простого термического анализа и ТГ кривой термоактивированного мергеля 700 °С связано с удалением адсорбционной воды в структуре мусковита, при температуре 450–650 °С происходит его дегидратация. Также увеличение пика при температуре 723 °С, характерного для разрушения кристаллической решетки мусковита, указывает на увеличение фаз со структурой мусковита по сравнению с образцом термоактивированный мергель (700 °С).

Все пики характерные для термоактивированного мергеля имеют большую интенсивность. Для подтверждения предположения, что большинство термоэффектов соответствуют термоактивированному мергелю,

был проведен термический анализ исходного вулканического туфа при тех же условиях. Результаты анализа представлены на рисунке 5.10.

Как видно по кривой простого термического анализа туфа ему, соответствуют эндоэффекты при температуре 480 °С и два небольших пика при температуре 640 и 660 °С.

Также для более детального рассмотрения термоэффектов рассмотрим кривую ДТА образца вулканического туфа (рисунок 5.11).

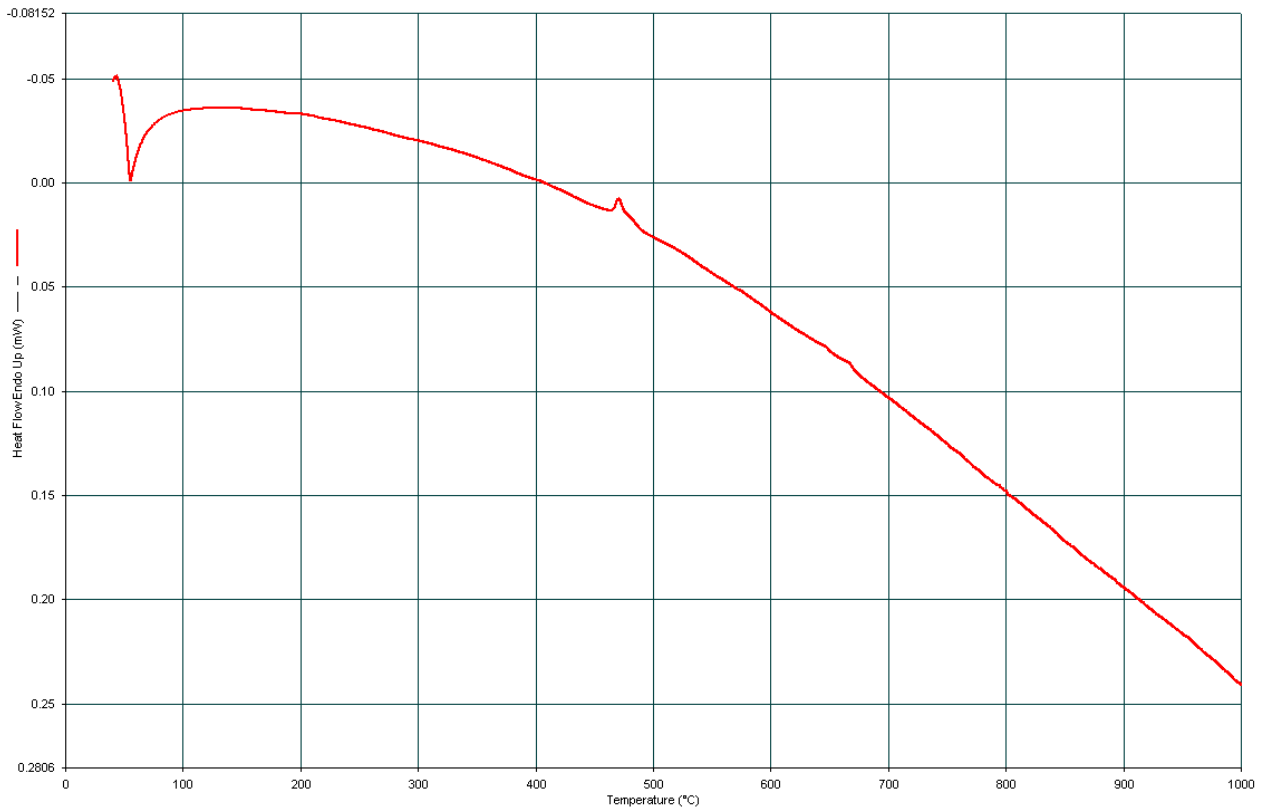


Рисунок 5.10 – Кривая простого термического анализа и термогравиметрическая (ТГ) кривая образца вулканического туфа

На кривой ДТА туфа видны следующие термоэффекты: экзоэффекты при температурах: 63, 475<sup>0</sup>С и эндоэффекты: 463, 480, 647, 667<sup>0</sup>С.

Эндоэффект при температуре 480 °С характерен для кальцита. Эндоэффект при температуре 647 °С характерен для глинистых минералов структуры каолинит. При температуре 667 °С происходит разложение кальцита. Потеря массы в туфе связана с удалением цеолитной воды из каналов и полостей структуры цеолитов, а также из межслоевых пространств глинистых материалов (мусковита и монтриллонита).

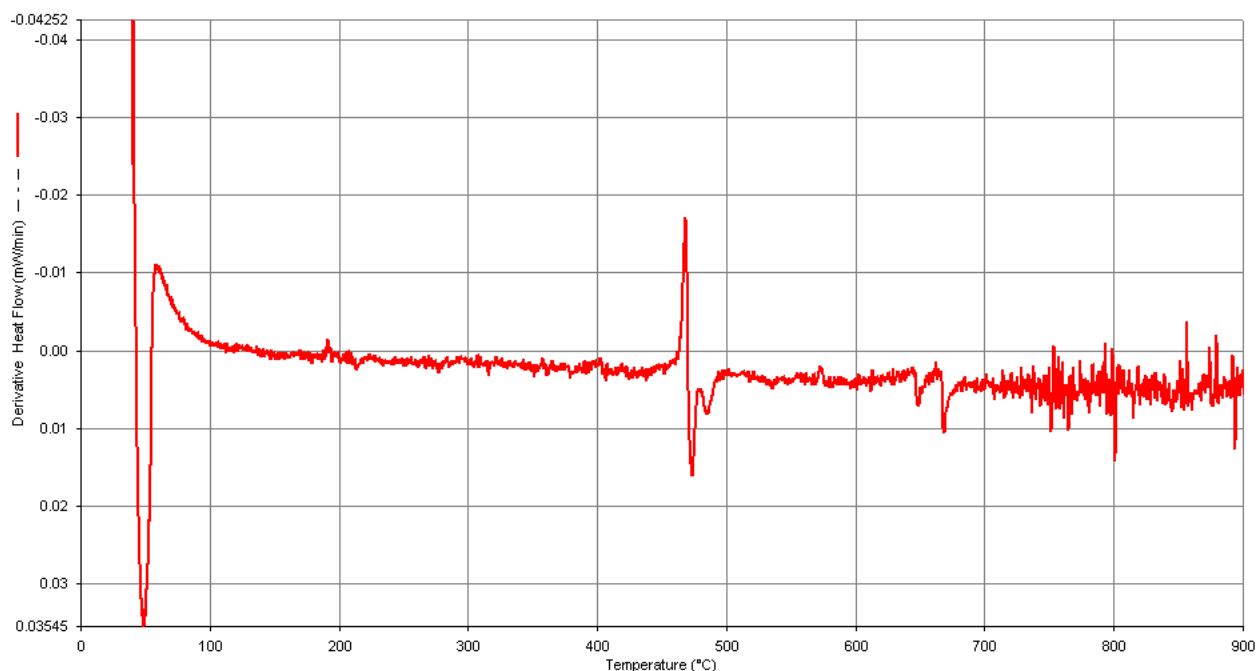


Рисунок 5.11 – Кривая ДТА образца вулканического туфа

Вид кривой потери массы плавный без пиков. Эндотермические эффекты при температуре 450 и 650 °С отвечают дегидратации глинистых минералов мусковита и монтриллонита, что соответствует литературным данным [5].

По данным термогравиметрии (рисунок 5.12) потеря массы происходит в 3 этапа: 1 этап 30 – 120 °С; 2 этап 400 – 600 °С и 3 этап в интервале от 600 до 750 °С, в интервале температур 120–500 °С происходит плавное уменьшение массы. Основные потери массы происходят в интервале 600–700 °С и связаны с удалением воды из структуры мусковита.

По кривой потери массы рассчитаем содержание адсорбционной и конституционной воды в образце.

Температурный интервал удаления адсорбционной воды 60 – 200 °С. Определим потерю массы в данном интервале температур. Общая потеря массы составляет 14 % в интервале температур 30–900 °С. Потеря массы в температурном интервале 60–200 °С составляет 1,6 %. Теперь рассчитаем содержание адсорбционной воды.

$$X = \frac{1,6 * 100}{14} = 11,43\%$$

Таким образом содержание адсорбционной воды находится в пределах 10 – 12%. Так как погрешность данного метода около 1%.

Потеря конституционной воды происходит при температуре 650–750°С.



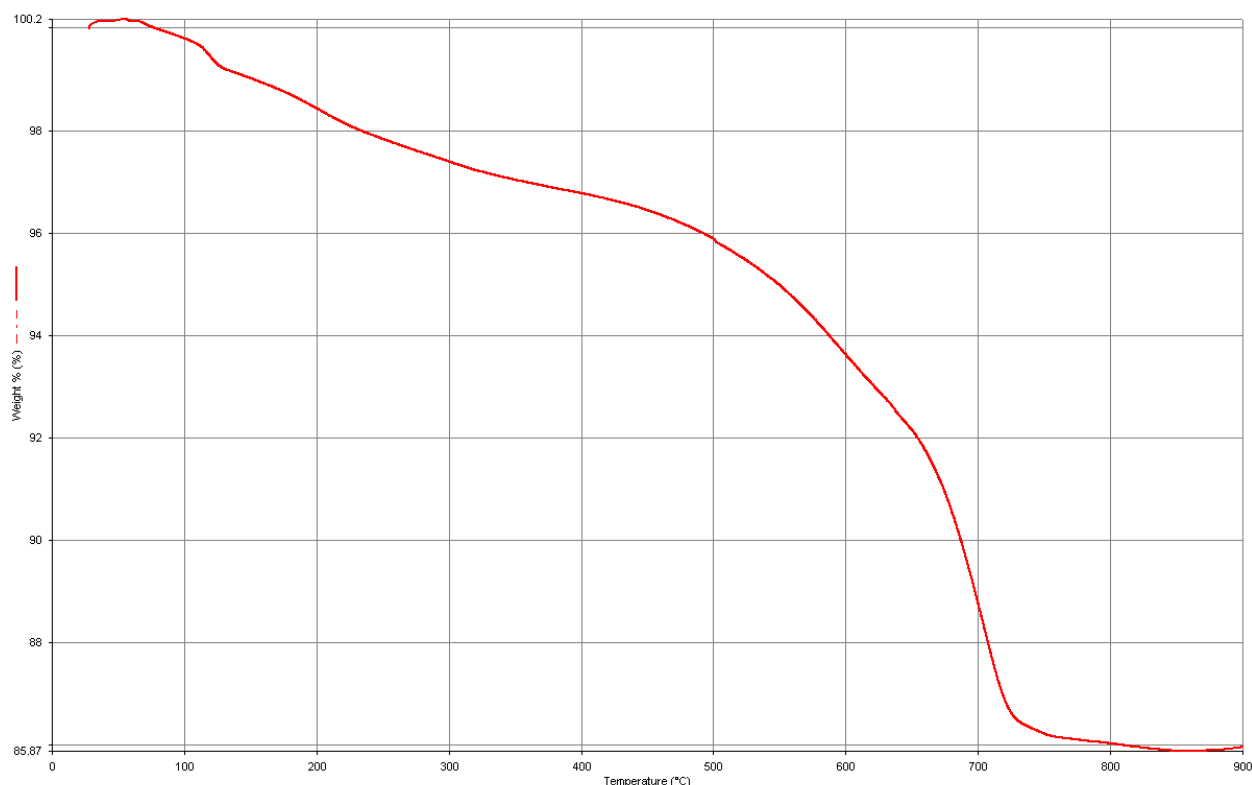


Рисунок 5.12 – Термограмма на вязущей связке «термоактивированный мергель – вулканический туф – щелочной раствор»

Потеря массы в данном температурном интервале составляет 7,7 %. Теперь рассчитаем содержание конституционной воды.

$$X = \frac{7,7 \cdot 100}{14} = 55\%$$

Таким образом потеря конституционной воды составляет 54–56%.

Адсорбционной и конституционной воды содержится в образце на вязущей связке «термоактивированный мергель – вулканический туф – щелочной раствор» больше, чем в образце на вязущей связке «термоактивированный мергель – щелочной раствор». Таким образом получается, что у образца на вязущей связке «термоактивированный мергель – вулканический туф – щелочной раствор» структура более рыхлая. Образец хорошо адсорбирует воду. Количество вулканического туфа в системе недостаточно для формирования более плотной структуры. По данным ДТА подтверждено наличие цеолитов, мусковита, кальцита.

Образцы цементного камня связке «термоактивированный мергель – вулканический туф – щелочной раствор» для выполнения инфракрасного спектрометрического анализа (ИКС). На ИКС анализах 870–880  $\text{см}^{-1}$  относятся (H–O–Al) (рисунок 5.13).

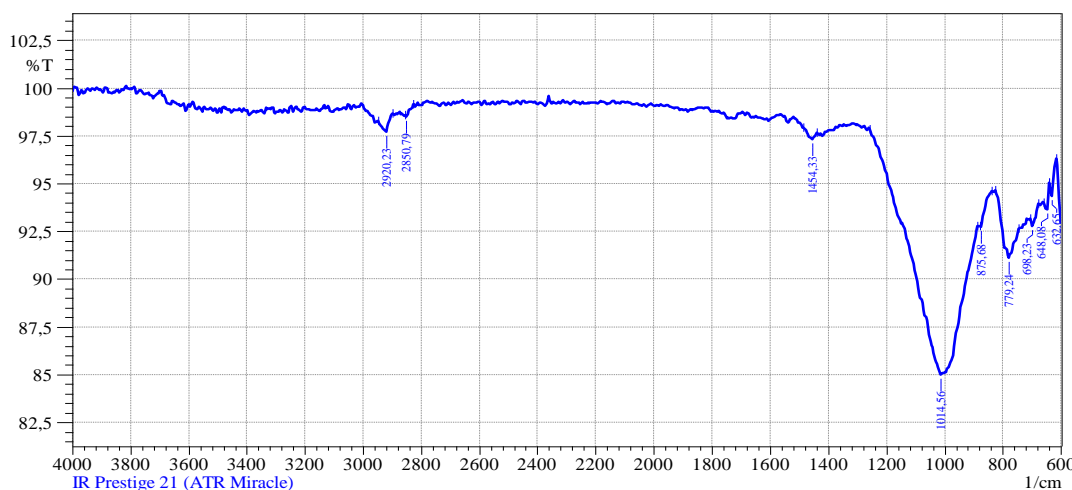


Рисунок 5.13 – ИКС продуктов гидратации цементного камня состава «термоактивированный мергель – вулканический туф – щелочной раствор»

Показания пиков ИКС– продуктов гидратации цементного камня состава «термоактивированный мергель – вулканический туф – щелочной раствор» приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Пиков ИКС –продуктов гидратации цементного камня состава «термоактивированный мергель – вулканический туф – щелочной раствор»

No.	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	601,79	92,935	0,844	613,36	597,93	0,427	0,021
2	632,65	94,340	1,126	640,37	617,22	0,489	0,055
3	648,08	93,651	0,986	659,66	640,37	0,508	0,046
4	698,23	92,779	0,611	705,95	678,94	0,822	0,048
5	779,24	91,106	2,394	825,53	744,52	2,817	0,486
6	875,68	92,744	0,180	879,54	837,11	1,162	0,005
7	1014,56	85,018	9,494	1257,59	887,26	16,009	8,179
8	1454,33	97,326	0,425	1485,19	1438,90	0,496	0,048
9	2850,79	98,500	0,152	2854,65	2827,64	0,142	0,007
10	2920,23	97,729	0,763	2947,23	2897,08	0,415	0,081

Продукты гидратации цементного камня по результатам РФА состава «термоактивированный мергель – вулканический туф – щелочной раствор» представлены следующими минералами: кварцом  $\text{SiO}_2$  – d/n (4,24;3,34;2,45;2,28;2,23;2,12;1,81;1,53 Å); кальцитом  $\text{CaCO}_3$ –d/n (3,84;3,029;2,49;2,277;1,91;1,86;1,52 Å); ортоклазом  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  – d/n (6,44;4,25;4,02;3,18;2,99;2,28;1,72;1,53 Å); каолинитом  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – d/n (7,14;3,57;3,85;2,29;1,99;1,66 Å); анортитом  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  – d/n (5,94;4,83;4,20;4,11;3,21;2,94;2,29;2,08;1,96;1,53 Å)

### 5.3 Влияние системы «аспирационная пыль – щелочной активатор» на состав и структуру цементного камня

Анализ образца цементного камня на вяжущей связке «аспирационная пыль – щелочной активатор» проводился в следующем режиме: нагревали до 900 °С, со скоростью 10 °С, масса навески составляла 8,3 мг. Кривая простого термического анализа и термогравиметрическая (ТГ) кривая образца представлена на рисунке 5.14.

На данной кривой простого термического анализа видны следующие тепловые эффекты: эндоэффекты при температуре 380, 480, 640 и 660 °С. И возможное есть эндоэффект при температуре 240 °С.

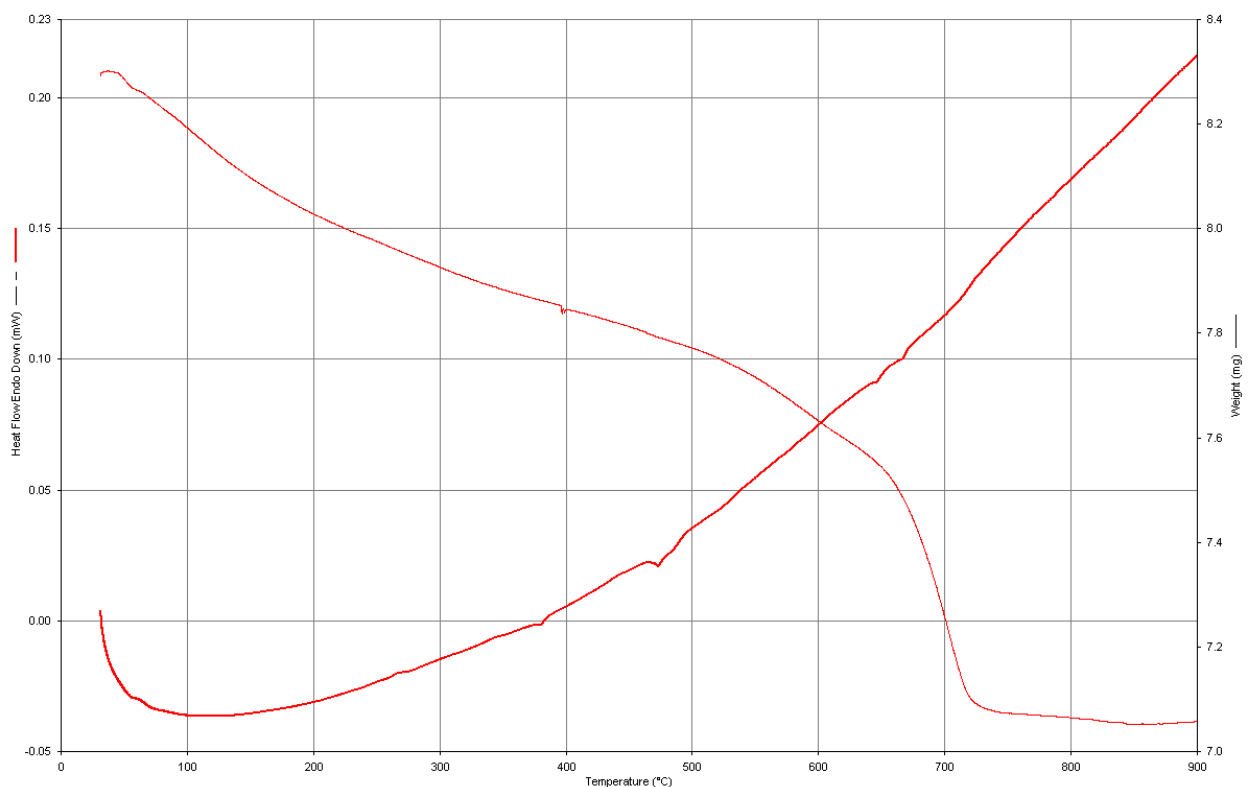


Рисунок 5.14 – Кривая простого термического анализа и термогравиметрическая (ТГ) кривая образца цементного камня на вяжущей связке «аспирационная пыль – щелочной активатор»

Все эффекты на простой термической кривой имеют низкую интенсивность. Это связано с тем, что при малом количестве превращающейся фазы и малом удельном тепловом эффекте на единицу массы тепловые эффекты на кривой простого термического анализа малозаметны либо вообще не заметны, т.е. их можно пропустить из-за низкой чувствительности данного

метода. Гораздо большей чувствительностью обладает метод дифференциально–термического анализа (ДТА).

Кривая ДТА образца цементного камня на вяжущей связке «аспирационная пыль – щелочной активатор» представлена на рисунке 5.15.

Если про анализировать данную кривую простого термического анализа и ТГ кривую по Бергу, то образец содержит кальцит. Для искусственных минералов данные термоэффекты характерны для гидрохлоралюмината кальция.

Отсутствие эндоэффекта при температуре 262, 280 °С и небольшая интенсивность пика при температуре 240 °С указывают на малое содержание цеолитовых фаз.

Эндоэффект 381 °С соответствует процессу дегидратации характерной для сульфоалюмината кальция. Присутствие сульфоалюминатов кальция подтверждает и микроструктурные исследования, на изображениях микроструктуры аспирационной пыли отчетливо видны игольчатые кристаллы характерные для структуры этtringита.

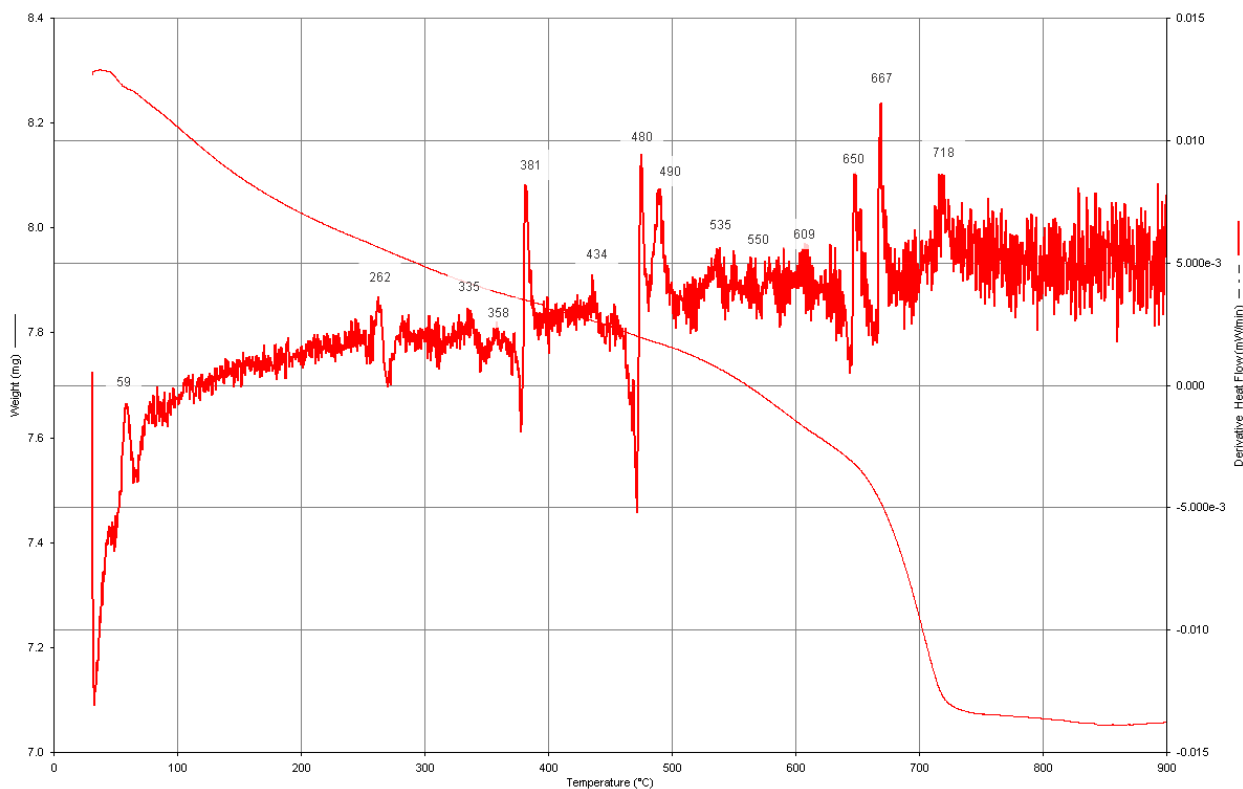


Рисунок 5.15 – ДТА и ТГ кривая образца цементного камня на вяжущей связке «аспирационная пыль – щелочной активатор»

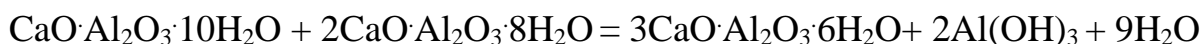
Также наличие сульфоалюмината кальция подтверждается пиком характерным для гидратации при температуре 250 °С и пиком при 580 °С характерным для гидратации с выделением  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Вероятней всего

«войлочные» агрегаты по данным микроструктурного анализа соответствуют  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Также продуктом гидратации могут являться гидроалюминаты кальция сложного состава.

Эндоэффекты при температуре 262 °С соответствуют гидратации гидроалюмината кальция состава  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Данный гидроалюминат очень неустойчив. Поэтому процесс гидратации сопровождается переходом в восьмиводный гидроалюминат, который имеет гексагональную кристаллическую решетку и гидроксид алюминия.



Если в системе находятся одновременно десятиводный и восьми водный гидроалюминат кальция, то при повышенных температурах 150 °С происходит переход в шестиводный трехкальциевый гидроалюминат  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , с выделением  $2\text{Al}(\text{OH})_3$ :



При этом происходит изменение структуры из гексагональной кубической структуры в кубическую. В результате чего возникают сильные внутренние напряжения. Они нарушают структуру материала, вызывают образование микро– и макротрещин, уменьшают прочность.

Эндоэффекты при температуре 358, 535 °С 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  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Также при этой температуре возможно разложение гидроокиси кальция, которая содержится в образце либо образована в результате активации раствором «метасиликат натрия + NaOH (75:25%)».

Эндоэффект 490 °С Наложение двух пиков – один из них дегидратация характерная для сульфалюмината кальция и второй эндоэффект дегидратация гидрохлоралюмината кальция.

Эндоэффект 530 °С также характерен для гидрохлоралюмината кальция.

При температуре 640 °С эндоэффект характерен для карбоната магния и может свидетельствовать о наличии глинистых минералов групп каолинита. Также в температурном интервале 600–750 °С происходит потеря конституционной воды.

Как уже говорилось ранее эндотермические эффекты при температуре 450 и 650 °С отвечают дегидратации глинистых минералов мусковита и монтриллонита.

Эндоэффект 750 °С полная дегидратация гидроалюмината кальция.

Нет пика при 800 °С характерная для сульфоалюмината кальция высокоаморфной фазы, что говорит о том, что содержится мало аморфной безводной фазы и пики характерны для высокосульфатной формы.

По термогравиметрическим кривым можно рассчитать содержание конституционной и адсорбционной воды в образце (рисунок 5.16).

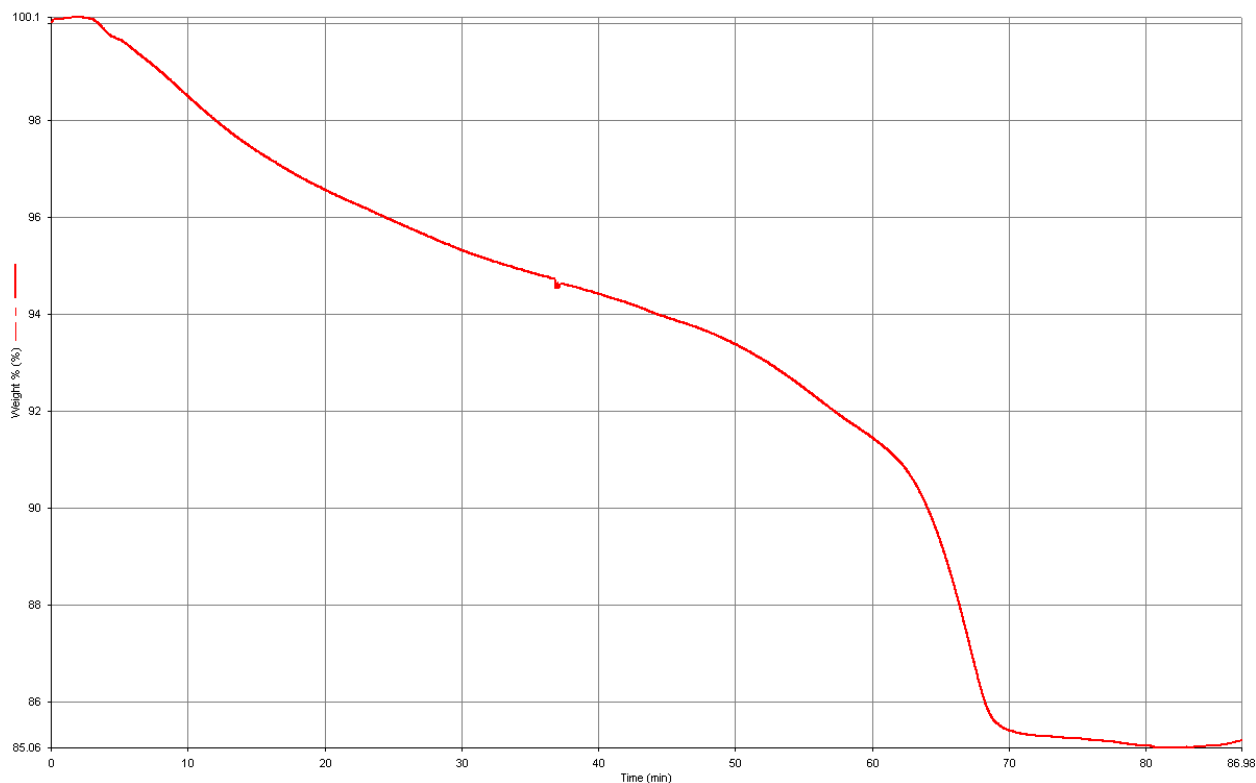


Рисунок 5.16 – ТГ кривая образца цементного камня на вяжущей связке «аспирационная пыль – щелочной активатор»

Температурный интервал удаления адсорбционной воды 60 – 200 °С. Определим потерю массы в данном интервале температур. Общая потеря массы составляет 14,94 % в интервале температур 30–900 °С. Потеря массы в температурном интервале 60–200 °С составляет 3,4 %. Теперь рассчитаем содержание адсорбционной воды.

$$X = \frac{3,4 * 100}{14,94} = 22,76\%$$

Таким образом содержание адсорбционной воды находится в пределах 21 – 23%. Так как погрешность данного метода около 1%.

Потеря конституционной воды происходит при температуре 650–750 °С. Потеря массы в данном температурном интервале составляет 6,5 %. Теперь рассчитаем содержание конституционной воды.

$$X = \frac{6,5 * 100}{14,94} = 43,51\%$$

Таким образом, потеря конституционной воды составляет 42–44%.

По данным рентгенофазового анализа имеются игольчатые и пластинчатые кристаллы сульфоалюминатов кальция и гипс. Присутствует кальцит, кварц, ларнит, полевои шпат разного состава, оксид магния и мусковит и цеолиты: гарронит, анальцим.

Исследование цементного камня на портативном рентгенофлуоресцентном анализаторе MetЭксперт по измерению массовой доли химических элементов в веществах в твердом состоянии, представлено на рисунке 5.17 и в таблице 5.5.

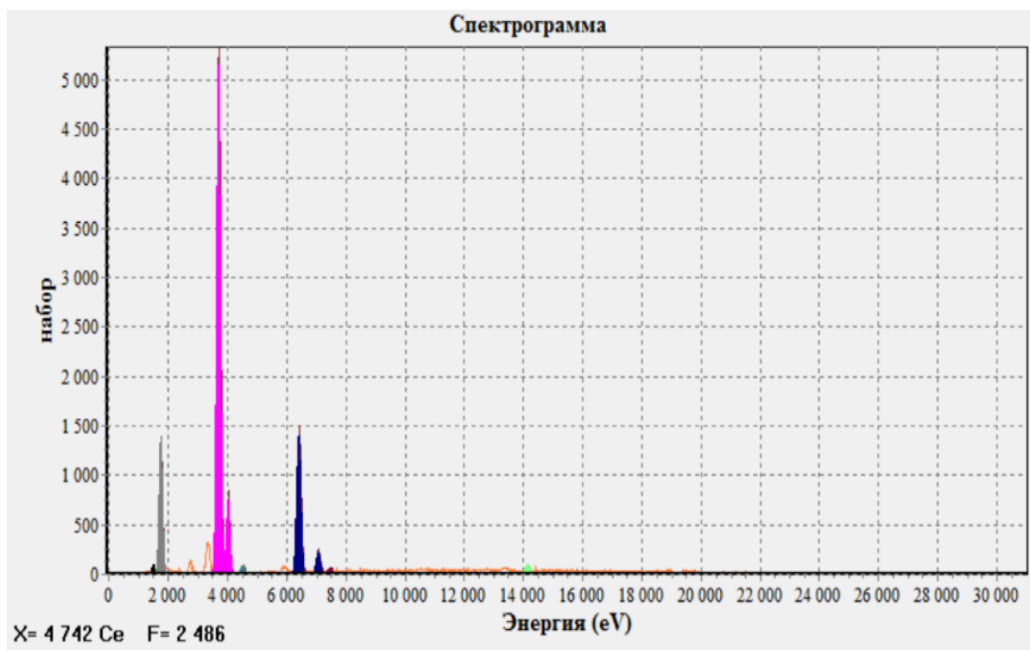


Рисунок 5.17 – Спектрограмма цементного камня «аспирационная пыль – щелочной раствор»

Результаты исследования подтвердили присутствие в цементном камне гидросиликатов, гидроалюминатов и гидроферритов кальция.

Таблица 5.5 – Элементный состав цементного камня

Элементы	Содержание, %
Al	7,18
Si	39,50
Ca	46,68
Ti	0,80
Fe	5,39
Ni	0,17
Sr	0,25

Образцы цементного камня связке «аспирационная пыль – щелочной раствор» исследовались для выполнения инфракрасного спектрометрического анализа. На ИКС анализах 870–500  $\text{cm}^{-1}$  относятся (Si–O–Al) (рисунок 5.18). Показания пиков ИКС– продуктов гидратации цементного камня состава «аспирационная пыль – щелочной раствор» приведены в таблице 5.6.

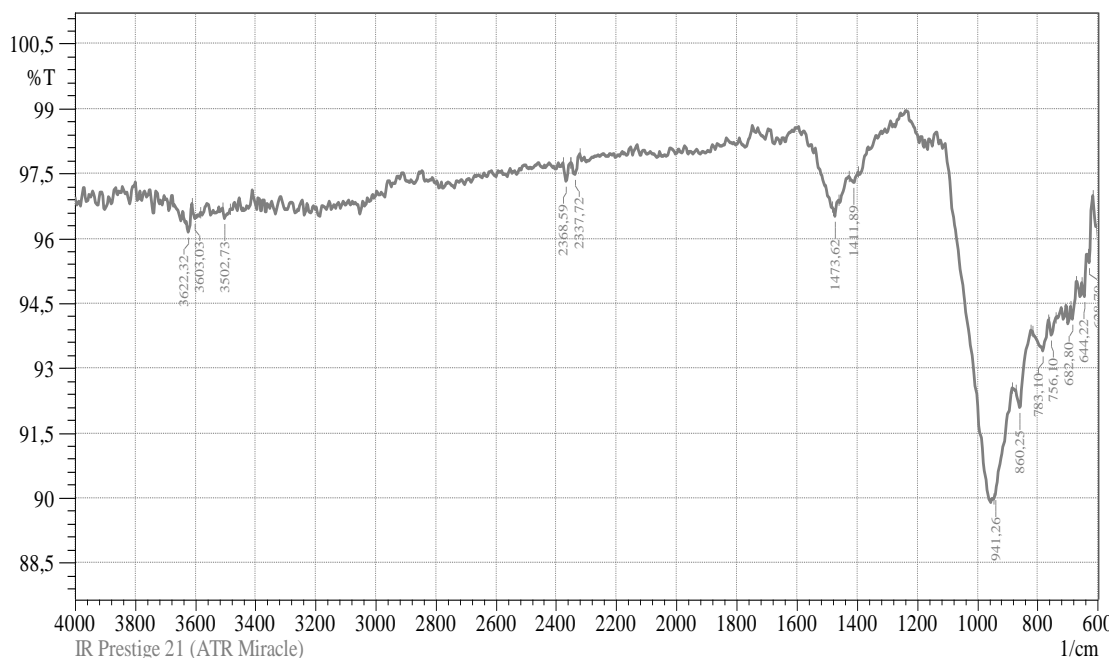


Рисунок 5.18 – ИКС продуктов гидратации цементного камня состава «аспирационная пыль – щелочной раствор»

Таблица 5.6 – Пиков ИКС – продуктов гидратации цементного камня состава «аспирационная пыль – щелочной раствор»

No.	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	628,79	95,4268	0,5370	632,65	617,22	0,2721	0,0194
2	644,22	94,6568	0,5688	651,94	632,65	0,4212	0,0172
3	682,80	94,1364	0,5091	690,52	671,23	0,4756	0,0247
4	756,10	93,7684	0,2959	759,95	740,67	0,5251	0,0166
5	783,10	93,3879	0,6318	817,82	763,81	1,5371	0,0838
6	860,25	92,0932	0,7093	871,82	821,68	1,5831	0,0564
7	941,26	89,9811	0,1599	945,12	883,40	2,4386	0,0108
8	1411,89	97,2967	0,1702	1427,32	1396,46	0,3560	0,0121
9	1473,62	96,5159	0,2695	1481,33	1462,04	0,2818	0,0093
10	2337,72	97,4867	0,3534	2353,16	2322,29	0,3171	0,0245
11	2368,59	97,3308	0,4057	2376,30	2353,16	0,2518	0,0217
12	3502,73	96,4696	0,2225	3510,45	3483,44	0,4108	0,0153
13	3603,03	96,4599	0,2724	3610,74	3583,74	0,4148	0,0176
14	3622,32	96,1430	0,4616	3637,75	3614,60	0,3742	0,0253



Продукты гидратации цементного камня по результатам РФА состава «аспирационная пыль – щелочной раствор» представлен следующими минералами: кварцом  $\text{SiO}_2$  – d/n (4,24;3,34;2,45;2,28;2,23;2,12;1,81;1,53 Å); кальцитом  $\text{CaCO}_3$  – d/n (3,84;3,029;2,49;2,277;1,91;1,86;1,52 Å); ортоклазом  $\text{K}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  – d/n (6,44;4,25;4,02;3,18;2,99;2,28;1,72;1,53 Å); каолинитом  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – d/n (7,14;3,57;3,85;2,29;1,99;1,66 Å); анортитом  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  – d/n (5,94;4,83;4,20;4,11;3,21;2,94;2,29;2,08;1,96;1,53 Å)

#### 5.4 Влияние системы «аспирационная пыль – барханный песок – щелочной активатор» на состав и структуру цементного камня

Анализ образца цементного камня на основе вяжущей связки «аспирационная пыль – барханный песок – щелочной активатор» проводился в следующем режиме: нагревали до 900 °С, со скоростью 10 °С, масса навески составляла 9 мг. Кривая простого термического анализа и термогравиметрическая (ТГ) кривая образца представлена на рисунке 5.19.

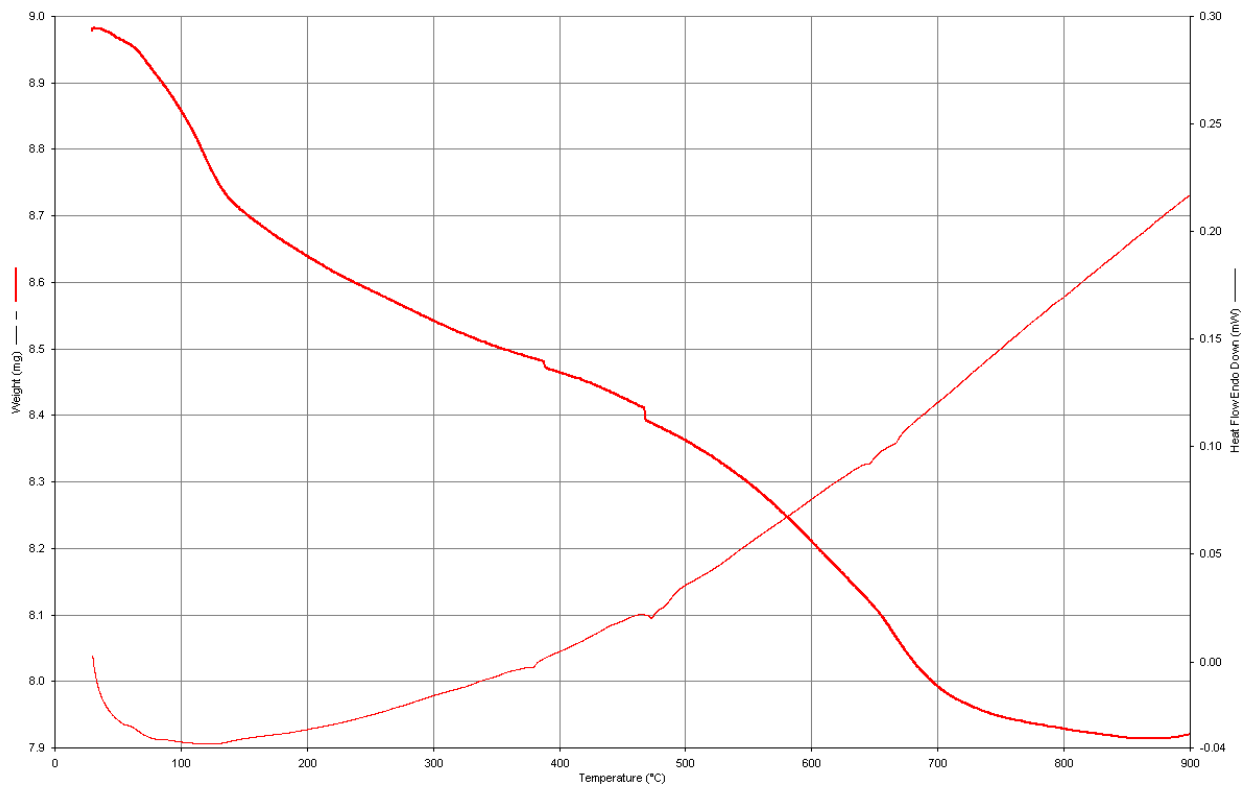


Рисунок 5.19 – Кривая простого термического анализа и ТГ кривая образца цементного камня на основе вяжущей связки «аспирационная пыль – барханный песок – щелочной активатор»

На данной кривой простого термического анализа и ТГ кривой видны следующие тепловые эффекты: эндоэффекты при температуре 120, 380, 480, 640 и 660 °С.

Все эффекты на простой термической кривой имеют низкую интенсивность. Это связано с тем, что при малом количестве превращающейся фазы и малом удельном тепловом эффекте на единицу массы тепловые эффекты на кривой простого термического анализа малозаметны либо вообще не заметны, т.е. их можно пропустить из-за низкой чувствительности данного метода. Гораздо большей чувствительностью обладает метод дифференциально-термического анализа (ДТА). Кривая ДТА образца «аспирационная пыль – барханный песок –щелочной активатор» представлена на рисунке 5.20.

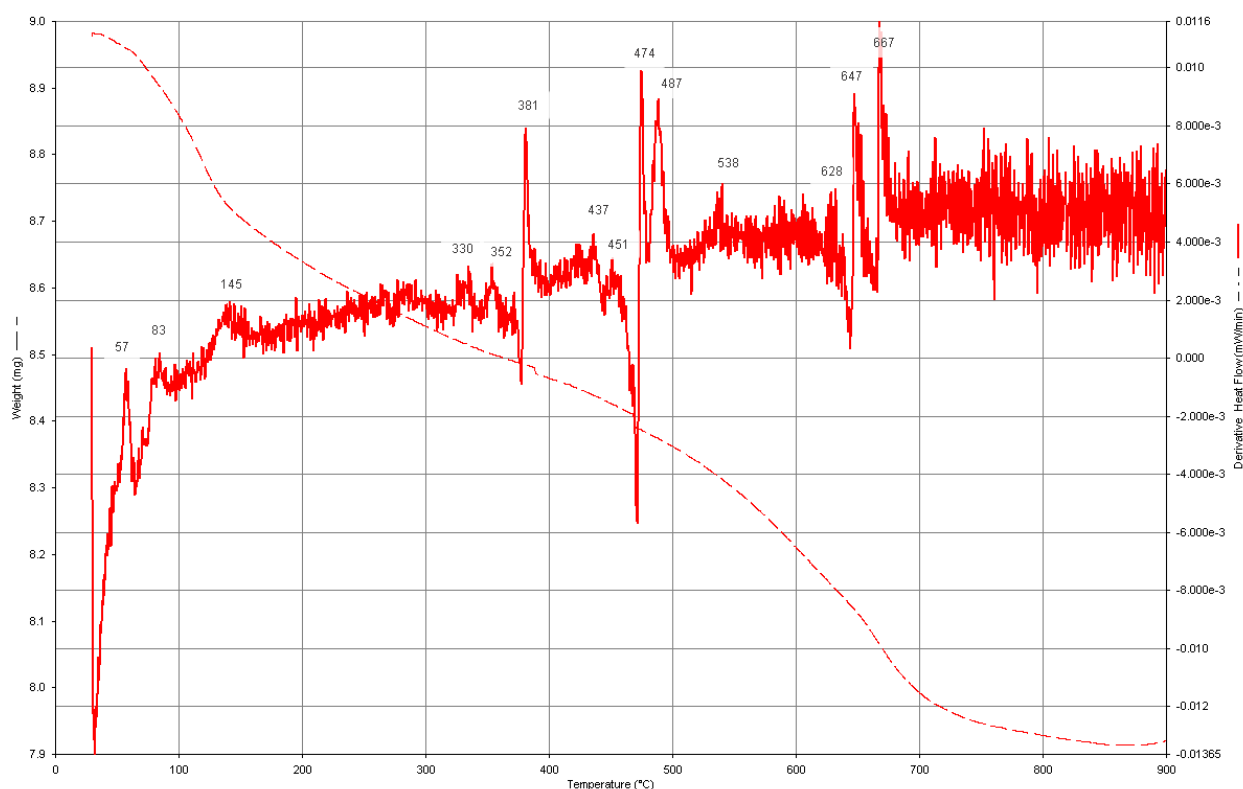


Рисунок 5.20 – Кривая ДТА и ТГ образца цементного камня на основе вяжущей связки «аспирационная пыль – барханный песок –щелочной активатор»

Цементному камню на основе вяжущей связки «аспирационная пыль – барханный песок – щелочной активатор» соответствуют следующие тепловые эффекты: 57, 83, 145, 330, 352, 381, 420, 457, 451, 474, 487, 538, 628, 647, 667 °С. Эндоэффекты при температурах 57, 83, 145 °С вероятней всего связаны с наличием жидкого стекла в составе. Так при температуре 57 °С происходит его

инконгруэнтное плавление, а при температуре 83 и 145 °С происходит его ступенчатая дегидратация. Также эндоэффект при температуре 145 °С может быть связан с потерей адсорбционной воды в структуре мусковита. Наличие мусковита подтверждает эндоэффект при температуре 474 °С.

Как уже было написано ранее эндоэффект в области 60–200 °С связан с удалением адсорбционной воды наличие которой связано с высокой удельной поверхностью частиц, находящейся обычно в прямой зависимости от раз упорядоченности структуры образца. Образец со слабокристаллической структурой дает широкий, но небольшой эндотермический эффект, который отсутствует у образцов с высокой степенью кристалличности.

Отсутствуют пики в области 240–280 °С, характерные для структур цеолитового состава, значит барханные пески не содержат фаз цеолитового состава. Эндоэффект при температуре 352 °С возможно соответствует дегидратации  $Mg(OH)_2$ . Эндотермический эффект в области температур 400–650 °С в соответствии с данными работы [380] описывает процесс дегидрооксилирования каолинита. Каолинит состава  $Al_4[Si_4O_{10}]O_4(OH)_8$  представляет собой слои кремнийкислородных тетраэдров, которые связаны через ионы кислорода с алюмогидроксикислородными октаэдрами, при этом ион алюминия находится в окружении двух ионов кислорода, связанных с ионом кремния, и четырех гидроксил-ионов  $OH^-$  [10]. При этом происходит удаление гидроксильных групп, которые завершают слоевой пакет ( $8 OH^- + 4 H_2O + 4 O^{2-}$ ) Данный процесс заканчивается образованием метакаолинита  $Al_4[Si_4O_{10}]O_4$ , связь между слоями которого, вероятно через связь  $Si-O-Al$ . Данный тепловой эффект также должен сопровождаться потерей массы. При температуре 640 °С эндоэффект также характерен для карбоната магния и может свидетельствовать о наличии глинистых минералов групп каолинита. Также в температурном интервале 600–750 °С происходит потеря конституционной воды.

Термогравиметрическая кривая имеет 5 этапов потери массы (рисунок 5.21):

1. Этап происходит в интервале температур 20–120 °С – удаления адсорбционной воды;
2. Этап происходит в интервале температур 120–340 °С – плавное снижение массы характерное для удаления структурированной воды;
3. Этап при температуре 350 °С – возможно соответствует дегидратации  $Mg(OH)_2$ .
4. Этап при температуре 450 °С – разложение карбоната магния;

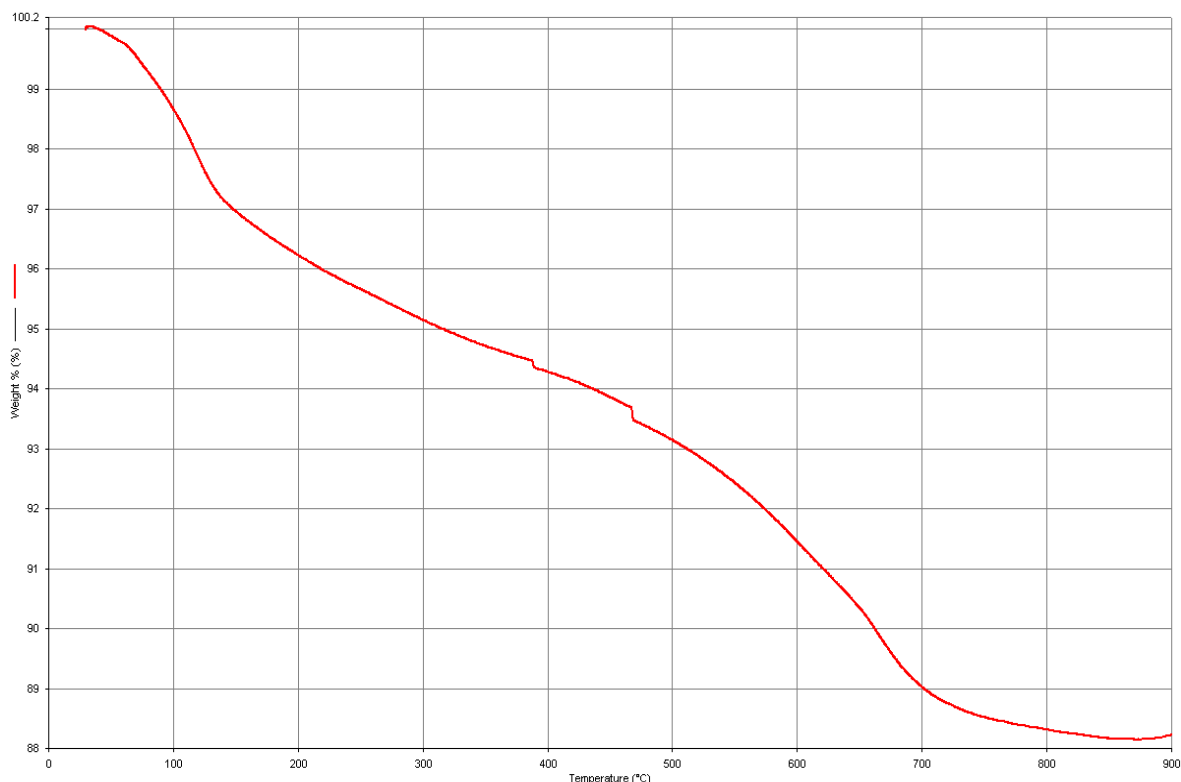


Рисунок 5.21 – Термограмма образца цементного камня на основе вяжущей связки «аспирационная пыль – барханный песок –щелочной активатор»

5. Этап в интервале температур 450–750°C снижение массы характерное для дегидроксилирования каолинита и возможно диссоциация  $MgCO_3$ . Для уточнения необходимо проведение рентгенофазового анализа образцов после воздействия температуры 700 °C.

По кривой ТГ (рисунок 5.21) установлено, что в интервале температур 550–600 °C потеря массы составляет 11%. По литературным данным известно, что в этом интервале температур происходит дегидратация каолинита в глинистом минерале:

$$X = \frac{11 * 100}{13,9} = 79,14\%$$

Следовательно, в исследуемой навеске содержится 79,14% каолинита.

По термогравиметрическим кривым также можно рассчитать содержание адсорбционной и конституционной воды. Температурный интервал удаления адсорбционной воды 60 – 200 °C. Определим потерю массы в данном интервале температур. Общая потеря массы составляет 14,85 % в интервале температур 30–900 °C. Потеря массы в температурном интервале 60–200 °C составляет 4 %. Теперь рассчитаем содержание адсорбционной воды.

$$X = \frac{4 * 100}{14,85} = 26,94\%$$

Таким образом содержание адсорбционной воды находится в пределах 26 – 28%. Так как погрешность данного метода около 1%.

Потеря конституционной воды происходит при температуре 650–750 °С. Потеря массы в данном температурном интервале составляет 2,8 %. Теперь рассчитаем содержание конституционной воды.

$$X = \frac{2,8 \cdot 100}{14,85} = 18,85\%$$

Таким образом потеря конституционной воды составляет 18–20%.

Образцы цементного камня связке «аспирационная пыль – барханный песок – щелочной раствор» исследовались для выполнения инфракрасного спектрометрического анализа (ИКС). На ИКС анализах наличие одной интенсивной полосы при 1002 см<sup>-1</sup> показывает, что самыми сильными в структуре является Si–O связи (рисунок 5.22).

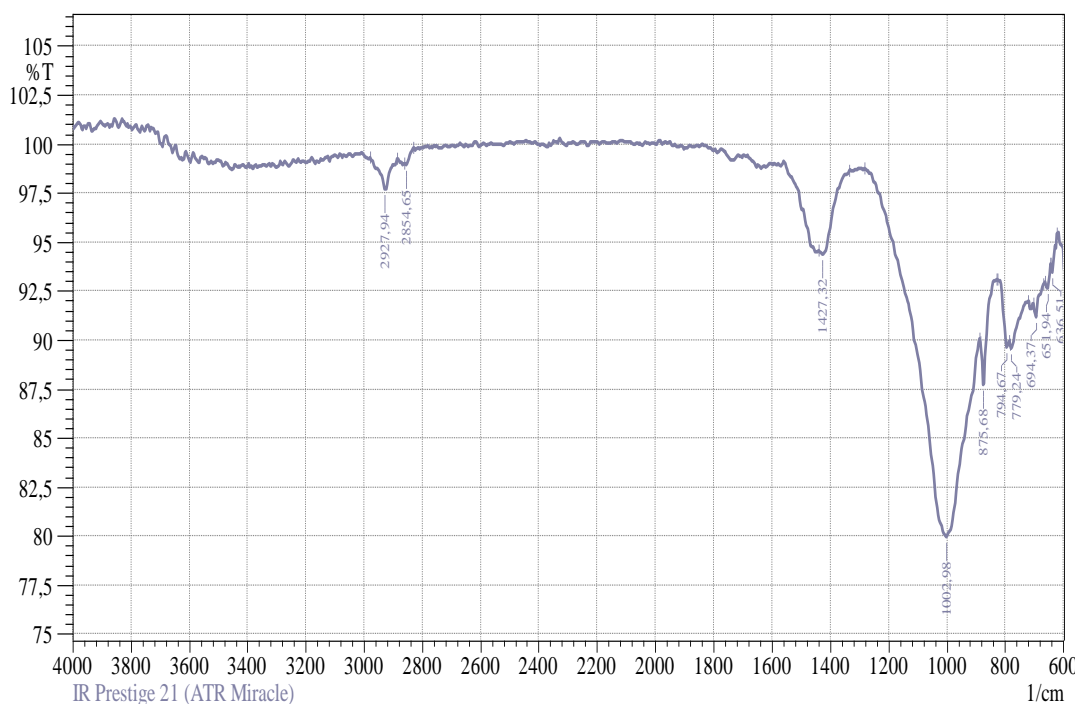


Рисунок 5.22 – ИКС продуктов гидратации цементного камня состава «аспирационная пыль – барханный песок – щелочной раствор»

Показания пиков ИКС продуктов гидратации цементного камня состава «аспирационная пыль – барханный песок – щелочной раствор» приведены в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Пиков ИКС продуктов гидратации цементного камня состава «аспирационная пыль – барханный песок – щелочной раствор»

No.	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	636,51	93,468	0,912	644,22	621,08	0,583	0,042
2	651,94	92,649	0,845	663,51	644,22	0,604	0,040
3	694,37	91,162	0,876	702,09	667,37	1,239	0,041
4	779,24	89,589	0,327	783,10	721,38	2,532	0,019
5	794,67	89,624	0,922	825,53	786,96	1,501	0,010
6	875,68	87,742	2,563	883,40	829,39	2,182	0,165
7	1002,98	79,985	12,628	1280,73	887,26	20,020	9,924
8	1427,32	94,373	0,620	1438,90	1334,74	1,560	0,108
9	2854,65	98,907	0,273	2862,36	2831,50	0,100	0,016
10	2927,94	97,716	1,550	2978,09	2885,51	0,564	0,268

Продукты гидратации цементного камня по результатам РФА состава «аспирационная пыль – барханный песок – щелочной раствор» представлен следующими минералами: кварцом  $\text{SiO}_2$  – d/n (4,24;3,34;2,45;2,28;2,23;2,12;1,81;1,53 Å); кальцитом  $\text{CaCO}_3$ –d/n (3,84;3,029;2,49;2,277;1,91;1,86;1,52 Å); ортоклазом  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  – d/n (6,44;4,25;4,02;3,18;2,99;2,28;1,72;1,53 Å); каолинитом  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – d/n (7,14;3,57;3,85;2,29;1,99;1,66 Å); анортитом  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  – d/n (5,94;4,83;4,20;4,11;3,21;2,94;2,29;2,08;1,96;1,53 Å)

### 5.5 Влияние системы «клинкерная пыль – щелочной активатор» на состав и структуру цементного камня

Анализ образца цементного камня на вяжущей связке «клинкерная пыль – щелочной активатор» проводился в следующем режиме: нагревали до 900 °С, со скоростью 10 °С, масса навески составляла 8,9 мг. Кривая простого термического анализа и ТГ кривая образца цементного камня на вяжущей связке «клинкерная пыль – щелочной активатор» представлена на рисунке 5.23.

На данной кривой простого термического анализа и ТГ кривая образца цементного камня на вяжущей связке «клинкерная пыль – щелочной активатор» видны следующие тепловые эффекты: экзоэффект при 50°С С, эндоэффекты при температуре 120, 380, 480, 640 и 660 °С. Эндоэффекты при температуре 380, 480 °С отмечаются резким снижением массы и характерны для гидрида силиката кальция.

Все эффекты на простой термической кривой имеют низкую интенсивность. Это связано с тем, что при малом количестве превращающейся

фазы и малом удельном тепловом эффекте на единицу массы тепловые эффекты на кривой простого термического анализа малозаметны либо вообще не заметны, т.е. их можно пропустить из-за низкой чувствительности данного метода. Гораздо большей чувствительностью обладает метод дифференциально-термического анализа (ДТА). Кривая ДТА образца цементного камня на вяжущей связке «клинкерная пыль – щелочной активатор» представлена на рисунке 5.24.

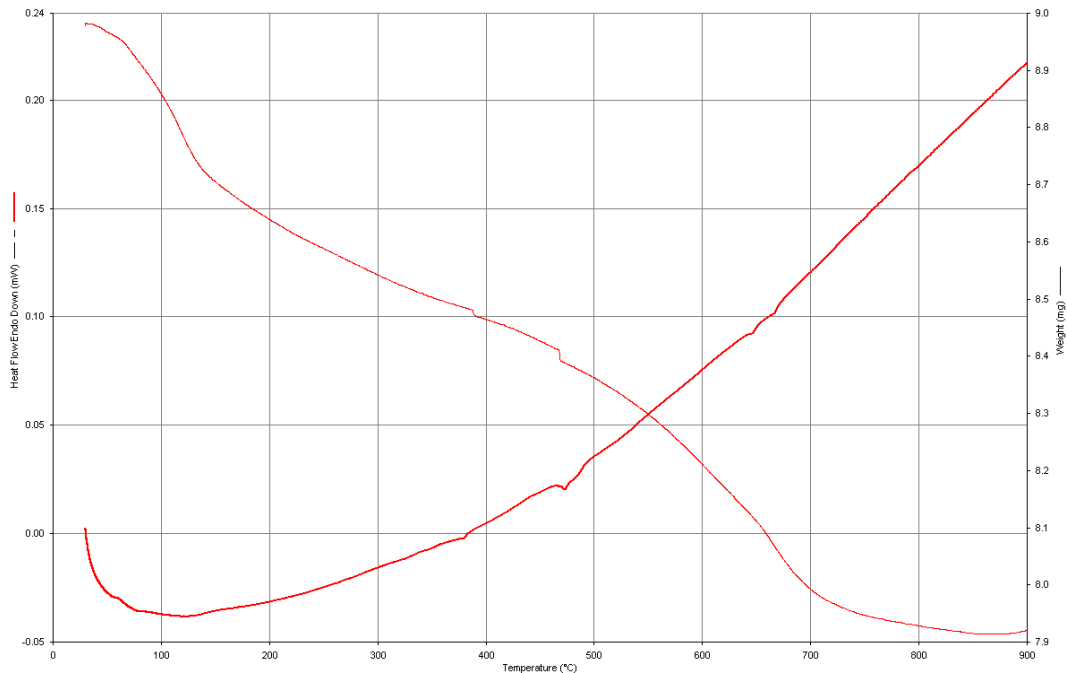


Рисунок 5.23 – Кривая простого термического анализа и ТГ кривая образца цементного камня на вяжущей связке «клинкерная пыль – щелочной активатор»

Экзотермический эффект при температуре 50 °С, сопровождающийся увеличением массы. Процессы такого типа возможны с участием атмосферы, чаще всего это окисление образца кислородом воздуха с образованием твердых продуктов. Либо это адсорбцией газа порошкообразным пористым материалом, что более вероятно так как порошок был мелкодисперсным. Такие эффекты характерны для глинистых материалов.

Как отмечалось ранее эндотермический эффект при температуре 120 °С характерен для удаления адсорбционной воды в структуре мусковита. При температуре 640 °С эндозэффект также характерен для карбоната магния и может свидетельствовать о наличии глинистых минералов групп каолинита. Также в температурном интервале 600–750 °С происходит потеря конституционной воды.

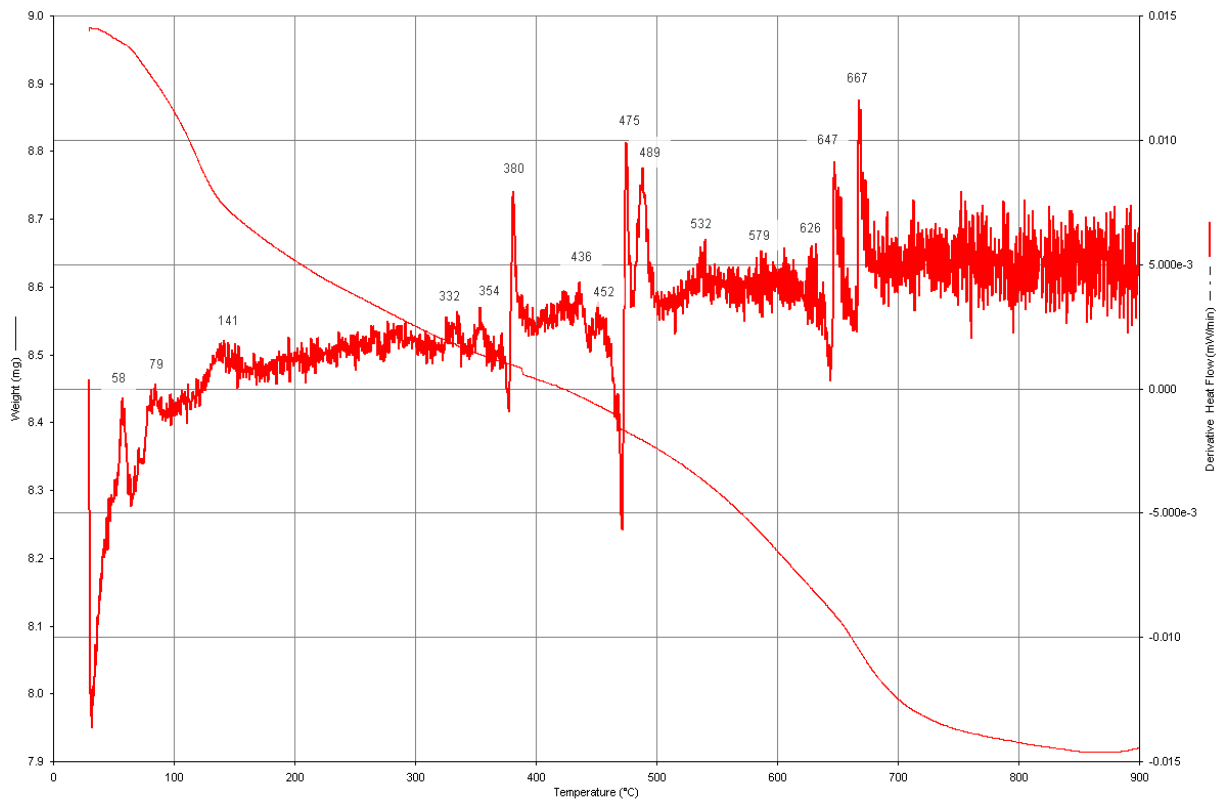


Рисунок 5.24 – ДТА и ТГ кривая образца цементного камня на вяжущей связке «клинкерная пыль – щелочной активатор»

Термогравиметрическая кривая имеет 6 этапов потери массы. Первый при температуре 50 °С при этом масса образца увеличивается на 0,1 % за счет адсорбции газов над поверхностью мелкодисперсного образца. Второй этап в интервале температур 50– 120 °С, характерный для удаления адсорбционной воды из структуры мусковита. Третий этап плавное снижение массы в интервале температур 120–380 °С характерное для удаления структурной воды. Четвертый и пятый этапы – резкая потеря массы при 380 и 480 °С, характерна для ступенчатой гидратации. Пятый этап в интервале температур 600–700 °С, характерная для удаления конституционной воды.

По кривым ТГ можно рассчитать потерю массы и содержание адсорбционной воды в структуре образца. На рисунке 5.25 представлена ТГ кривая зависимости потери массы в % от температуры.

Температурный интервал удаления адсорбционной воды 60 – 200 °С. Определим потерю массы в данном интервале температур. Общая потеря массы составляет 11,85 % в интервале температур 30–900 °С. Потеря массы в температурном интервале 60–200 °С составляет 3,7 %. Теперь рассчитаем содержание адсорбционной воды.

$$X = (3,7 \cdot 100) / 11,85 = 31,22\%$$

Таким образом содержание адсорбционной воды находится в пределах 30 – 32%. Так как погрешность данного метода около 1%.



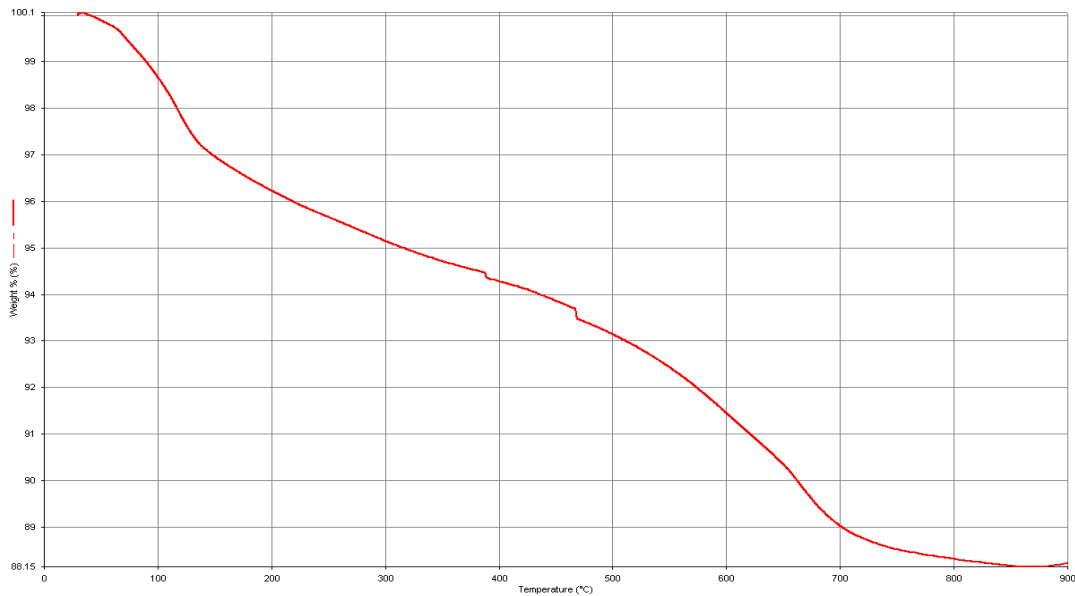


Рисунок 5.25 – Термограмма образца цементного камня на вяжущей связке «клинкерная пыль – щелочной активатор»

Потеря конституционной воды происходит при температуре 600–700 °С. Потеря массы в данном температурном интервале составляет 2,5 %. Теперь рассчитаем содержание конституционной воды.

$$X = \frac{2,5 \cdot 100}{11,85} = 21,09\%$$

Таким образом потеря конституционной воды составляет 20 – 22%.

### 5.6 Определение удельной свободной поверхностной энергии (поверхностного натяжения) методом ОВРК (Оунса, Вендта, Рабеля и Кьельбле)

На уровне микро– и наноструктур прочность структурных связей определяется физико–химическим взаимодействием составных частей на всех стадиях формирования композита. Основную роль в этих процессах играет поверхность дисперсных материалов, которая отличается от объема повышенным энергетическим потенциалом. В этой связи, основным критерием при управлении процессами формирования качества строительных композитов, учитывающим состояние поверхности дисперсного сырья, является свободная поверхностная энергия системы, для экспериментального определения которой использовалась Уникальная установка (стенд) «Физикохимия поверхности нанодисперсных систем» (УС ФХПНС).

Основным параметром, который определяется в результате экспериментов с использованием УС ФХПНС, является свободная

поверхностная энергия твердого тела (критическое значение поверхностного натяжения микро– и наносистем, величина сложной постоянной Гамакера). Аппаратурная комплектация УС ФХПНС направлена, прежде всего, на комплексное решение данной задачи: получение наноматериала, контроль степени дисперсности, формы и размера частиц, удельной поверхности, определение энергетических характеристик и наблюдение за процессом конгломерации в получаемых модельных нанокompозитах.

Согласно методу ОВРК (Оунса, Вендта, Рабея и Кьельбле) дисперсионная часть поверхностного натяжения состоит из внутренней энергии молекул, составляющих поверхностный слой материала, в основе которой лежит дисбаланс межмолекулярных сил. Этот параметр вносит основной вклад в поверхностную энергию материала.

Полярная часть поверхностной энергии материала возникает за счет электростатических сил, источником которых являются полярные группы, образуемые лишившимися части атомов молекулярными структурами и за счёт химических связей формирующие электрически нейтральные «диполи».

В качестве основной математической зависимости используется следующее уравнение:

$$\frac{\sigma_L(\cos\theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_L^D}} = \frac{\sqrt{\sigma_S^P}\sqrt{\sigma_L^P}}{\sqrt{\sigma_L^D}} + \sqrt{\sigma_S^D}, \quad (5.1)$$

где  $\sigma_L$  – поверхностное натяжение рабочих жидкостей;

$\sigma_L^D$  – дисперсионная составляющая поверхностного натяжения рабочих жидкостей;

$\sigma_L^P$  – полярная составляющая поверхностного натяжения рабочих жидкостей;

$\sigma_S^D$  – дисперсионная составляющая поверхностного натяжения исследуемого материала;

$\sigma_L^P$  – полярная составляющая поверхностного натяжения исследуемого материала;

$\theta$  – краевой угол смачивания исследуемого материала.

Функциональная зависимость имеет линейный характер:

$$\frac{\sigma_L(\cos\theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_L^D}} = f\left(\frac{\sqrt{\sigma_L^P}}{\sqrt{\sigma_L^D}}\right) \quad (5.2)$$

Угловой коэффициент прямой представляет собой полярную часть поверхностного натяжения исследуемого материала, а точка пересечения прямой с вертикальной осью характеризует дисперсионную часть.

Поверхностное натяжение исследуемого материала определяется как сумма дисперсионной и полярной частей:

$$\sigma_s = \sigma_s^P + \sigma_s^D \quad (5.3)$$

Для расчета по модели ОВРК кроме поверхностного натяжения жидкости и краевого угла смачивания, необходимо знать дисперсионные и полярные компоненты рабочих жидкостей. В качестве рабочих жидкостей использовались: вода, этиленгликоль, декан, глицерин. Данные жидкости выбраны исходя из значений поверхностного натяжения и различного химического строения молекул. Поверхностное натяжение рабочих жидкостей, а также их полярные и дисперсионные составляющие приведены в таблице 5.8.

При реализации метода рабочие растворы наносятся на поверхность образца исследуемого материала. Определяется краевой угол смачивания, после чего вычисляется  $\cos\theta$  и функциональная зависимость (5.1) аппроксимируется линейным уравнением.

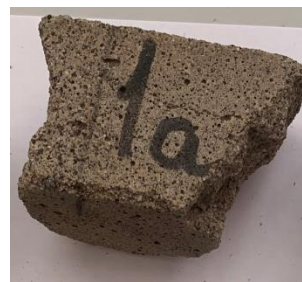
Таблица 5.8 – Поверхностное натяжение рабочих жидкостей

Рабочие жидкости	$\sigma_L$ , мН/м	$\sigma_L^P$ , мН/м	$\sigma_L^D$ , мН/м
Вода	72,8	51,0	21,8
Этиленгликоль	48,3	19,0	29,3
Декан	23,6	0	23,6
Глицерин	61,4	24,4	37,0

В случае определения поверхностного натяжения у порошковых образцов предварительно выполнялись операции по подготовке анализируемых проб. Из порошков были изготовлены образцы путем их уплотнения при нагрузке 5 кПа в течение 1 минуты в металлических формах, диаметром 30 мм. В качестве объектов исследования были выбраны композиции бетонов на бесклинкерном вяжущем щелочного затворения, на рисунке 5.26 приводятся условные обозначения и состав.



**1.** Аспирационная пыль + Червленский песок +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (водное хранение)



**1a.** Аспирационная пыль + Червленский песок +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (хранение  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ )



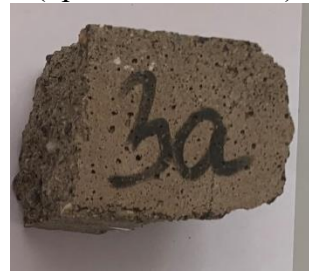
**2.** Мергель 700 °С + Алагирский песок +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$   
(водное хранение)



**2а.** Мергель 700 °С + Алагирский песок +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$   
(хранение  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ )



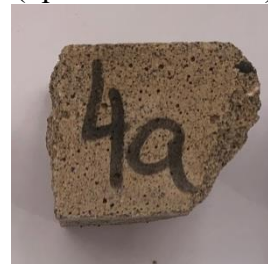
**3.** Аспирационная пыль + Алагирский песок +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$   
(водное хранение)



**3а.** Аспирационная пыль + Алагирский песок +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$   
(хранение  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ )



**4.** Мергель 700 °С + Червленский песок +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$   
(водное хранение)



**4а.** Мергель 700 °С + Червленский песок +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$   
хранение  $20 \pm 2^\circ\text{C}$



**5.** Мергель 700 °С + Червленский песок +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$   
1 год хранения



**6.** Мергель 700 °С + туф + Червленский песок +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$   
1 год хранения



**7.** Клинкерная пыль + Червленский песок +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$   
1 год хранения

Рисунок 5.26 – Композиции бетонных образцов на вяжущем щелочного затворения

Пример, подготовленного для экспериментов образца аспирационной пыли представлен на рисунке 5.27.



Рисунок 5.27 – Подготовленный образец аспирационной пыли

В таблице 5.9 приведены экспериментально определенные значения краевых углов смачивания ( $\theta$ ) поверхности исследуемых образцов рабочими жидкостями и рассчитанные косинусы данных углов ( $\cos\theta$ ).

Таблица 5.9 – Краевые углы смачивания поверхности исследуемых образцов рабочими жидкостями

Образец	Декан		Этиленгликоль		Глицерин		Вода	
	$\theta, ^\circ$	$\cos\theta$	$\theta, ^\circ$	$\cos\theta$	$\theta, ^\circ$	$\cos\theta$	$\theta, ^\circ$	$\cos\theta$
1	9,9	0,985	30,1	0,865	27,6	0,886	28,6	0,878
2	11,6	0,980	27,7	0,885	31,3	0,854	26,9	0,892
3	14,7	0,967	19,9	0,940	24,5	0,910	25,2	0,905
4	17,2	0,955	25,3	0,904	26,2	0,897	15,3	0,965
1a	19,2	0,944	55,3	0,569	40,2	0,764	41,0	0,755
2a	13,5	0,972	34,0	0,829	35,2	0,817	31,4	0,854
3a	16,4	0,959	40,3	0,763	30,9	0,858	28,6	0,878
4a	12,9	0,975	41,8	0,745	46,6	0,687	39,1	0,776
5	11,8	0,979	42,7	0,735	59,3	0,511	69,3	0,353
6	12,2	0,977	13,9	0,971	25,7	0,901	20,6	0,936
7	11,8	0,979	25,1	0,906	63,8	0,442	45,2	0,705
Мергель	12,8	0,975	22,8	0,922	27,7	0,885	20,5	0,937
Аспирационная пыль	12,3	0,977	15,0	0,966	19,3	0,944	15,3	0,965
Клинкерная пыль	8,0	0,990	30,2	0,864	39,8	0,768	13,2	0,974

На рисунках 5.28 – 5.31 приведены фотографии капель рабочих жидкостей на образце 1 «Аспирационная пыль + Червленский песок+  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ » водного хранения.

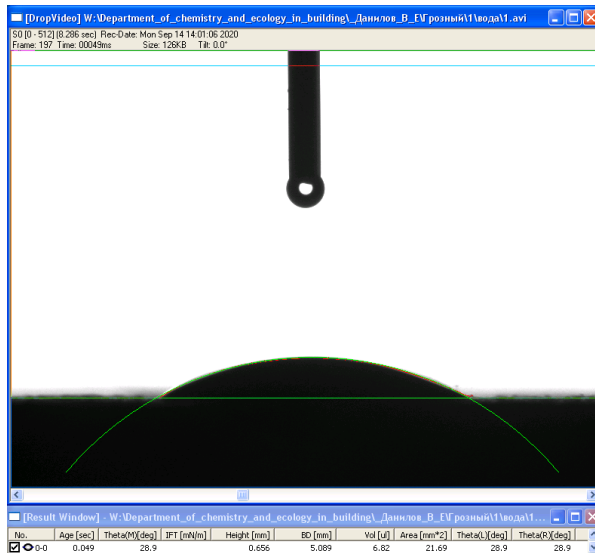


Рисунок 5.28 – Капля воды на образце 1

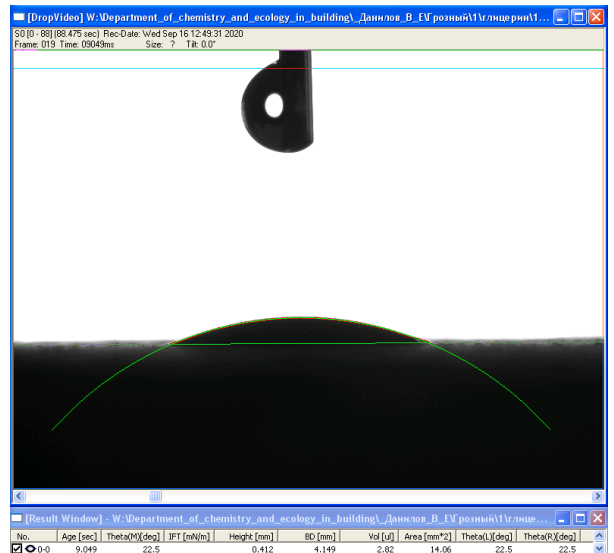


Рисунок 5.29 – Капля глицерина на образце 1

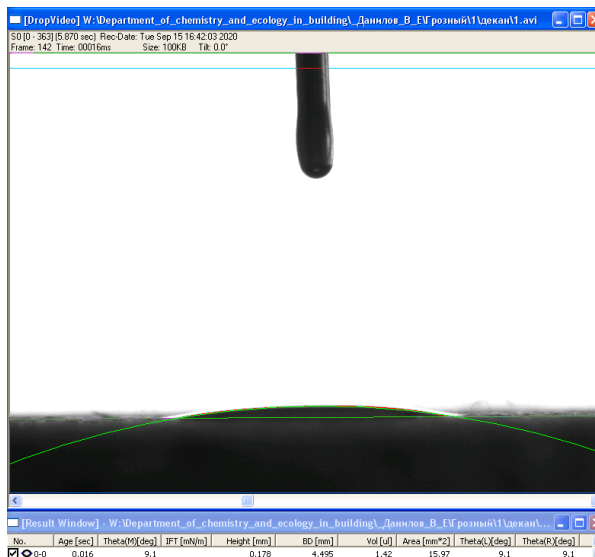


Рисунок 5.30 – Капля декана на образце 1

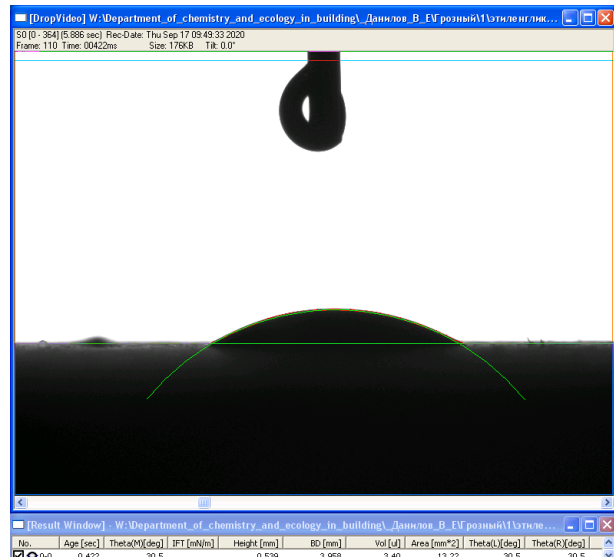


Рисунок 5.31 – Капля этиленгликоля на образце 1

На рисунках 5.32 – 5.45 приведена функциональная зависимость Оунса–Вендта (5.2) для исследуемых образцов. Следует подчеркнуть, что метод ОВРК дает возможность оценить вклад поляризационной (химической) и дисперсионной (физической) составляющей в суммарное значение энергетической характеристики поверхности.

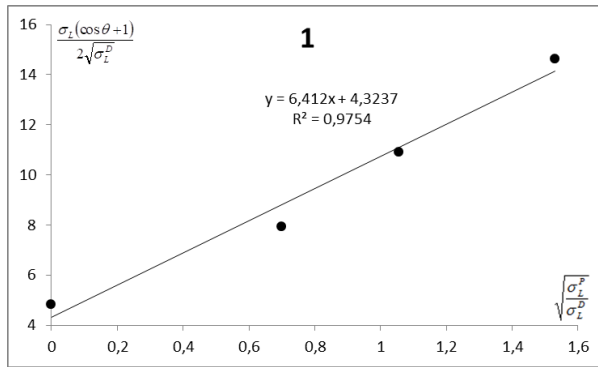


Рисунок 5.32 – Функциональная зависимость (5.2) для образца 1

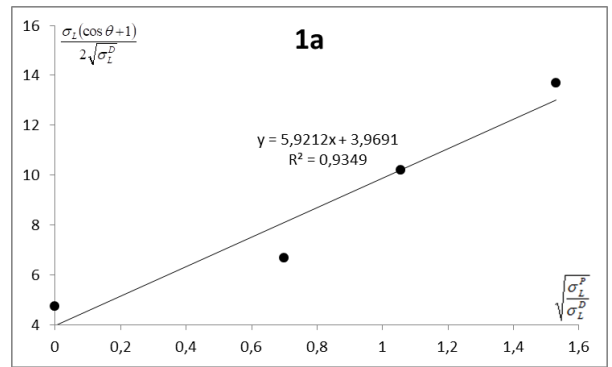


Рисунок 5.33 – Функциональная зависимость (5.2) для образца 1a

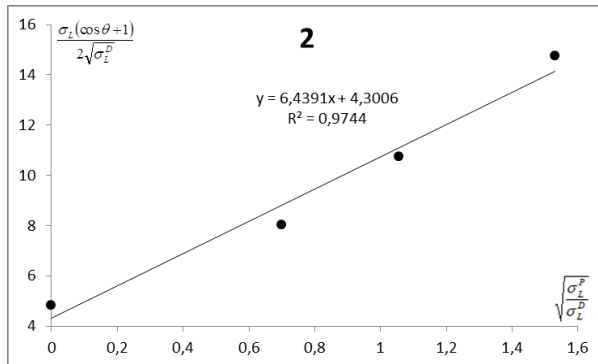


Рисунок 5.34 – Функциональная зависимость (5.2) для образца 2

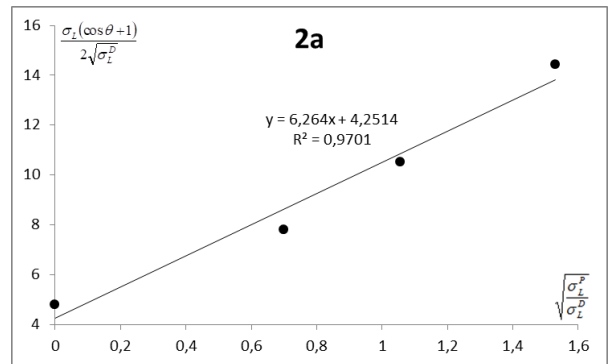


Рисунок 5.35 – Функциональная зависимость (5.2) для образца 2a

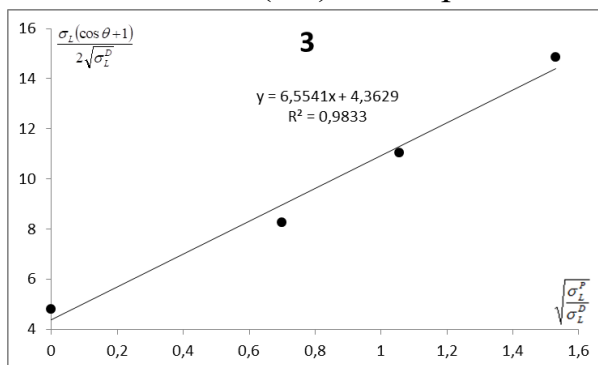


Рисунок 5.36 – Функциональная зависимость (5.2) для образца 3

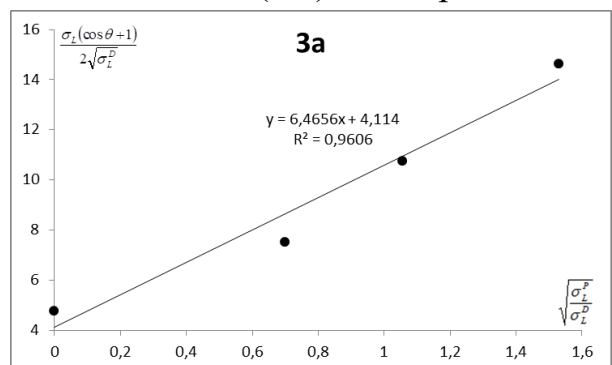


Рисунок 5.37 – Функциональная зависимость (5.2) для образца 3a

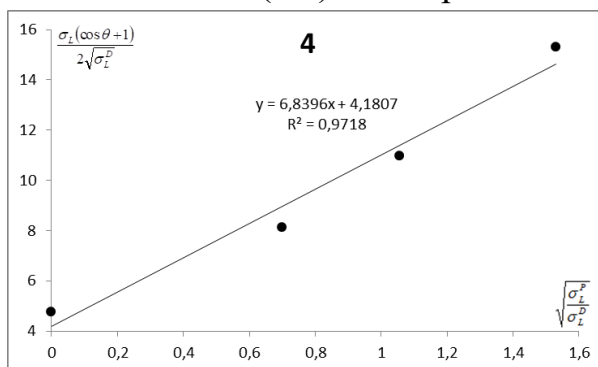


Рисунок 5.38 – Функциональная зависимость (5.2) для образца 4

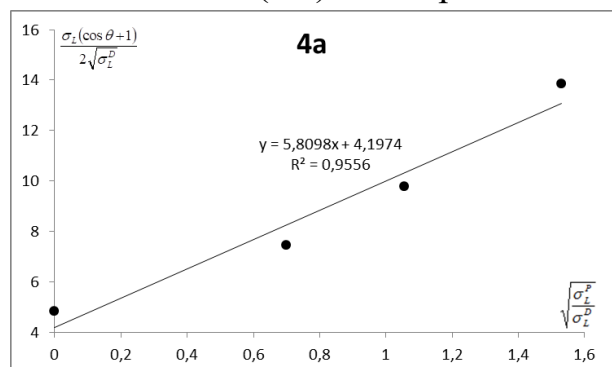


Рисунок 5.39 – Функциональная зависимость (5.2) для образца 4a



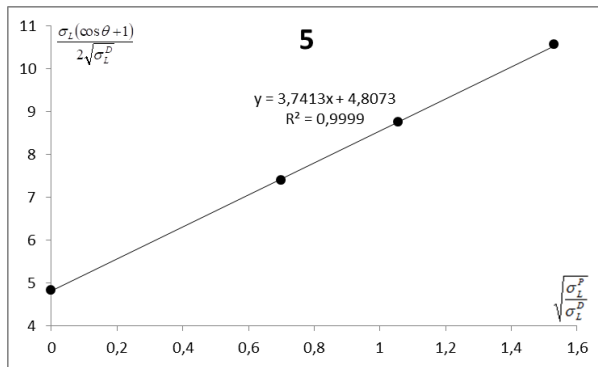


Рисунок 5.40 – Функциональная зависимость (5.2) для образца 5

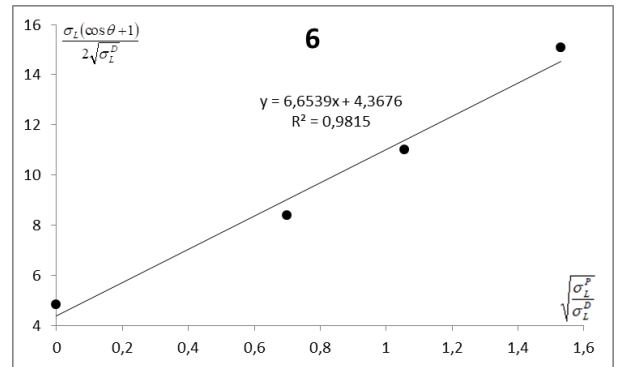


Рисунок 5.41 – Функциональная зависимость (5.2) для образца 6

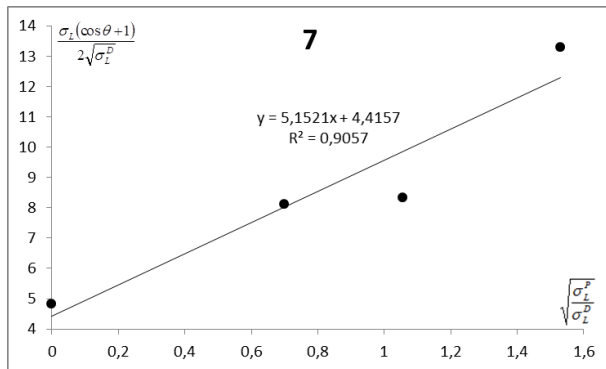


Рисунок 5.42 – Функциональная зависимость (5.2) для образца 7

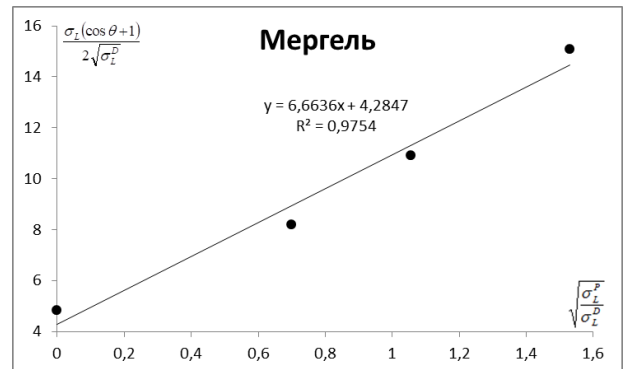


Рисунок 5.43 – Функциональная зависимость (5.2) для образца мергель

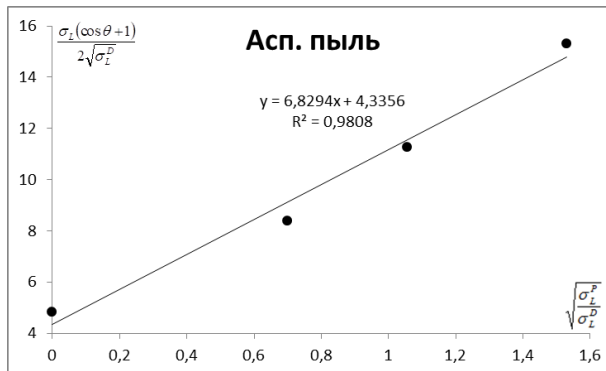


Рисунок 5.44 – Функциональная зависимость (5.2) для образца аспирационной пыли

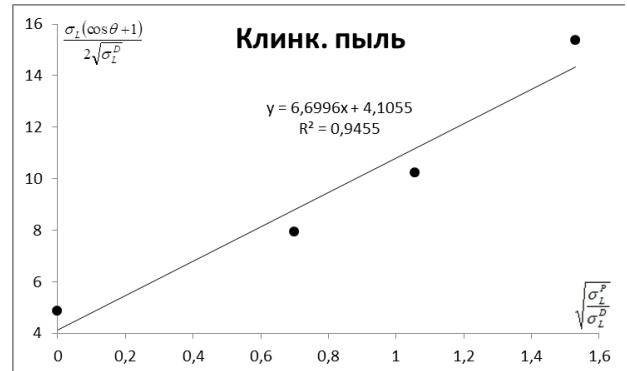


Рисунок 5.45 – Функциональная зависимость (5.2) для образца клинкерной пыли

В таблице 5.10 приведены рассчитанные значения поверхностного натяжения ( $\sigma_s$ ), дисперсионной ( $\sigma_s^d$ ) и полярной ( $\sigma_s^p$ ) частей его составляющих, для всех исследуемых образцов.

Сравнивая образцы «аспираторная пыль + Червленский песок +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ » (1) водного и (1а) воздушно сухого хранения  $20 \pm 2$  °C можно отметить, что у образца 1а полярная составляющая поверхностного натяжения меньше на 16%, что свидетельствует о том, что его поверхность менее



реакционноспособная, хуже смачивается, следовательно, можно предположить, что данный материал (в сравнении с образцом 1) является более долговечным и прочным. Дисперсионная составляющая уменьшилась на 14%, что свидетельствует о том, что на поверхности преимущественно находятся крупные частицы и агломераты. Повышение разброса значений СЭП говорит о том, что поверхность образца 1а более неоднородная.

Таблица 5.10 – Рассчитанные значения поверхностного натяжения ( $\sigma_s$ ), дисперсионной ( $\sigma_s^d$ ) и полярной ( $\sigma_s^p$ ) частей его составляющих, для всех исследуемых образцов

Образец	Поверхностное натяжение, мДж/м <sup>2</sup>		
	$\sigma_s^p$	$\sigma_s^d$	$\sigma_s$
1	41,11	18,69	59,81
2	41,46	18,50	59,96
3	42,96	19,03	61,99
4	46,78	17,48	64,26
1а	35,06	15,75	50,81
2а	39,24	18,07	57,31
3а	41,80	16,93	58,73
4а	33,75	17,62	51,37
5	14,00	23,11	37,11
6	44,27	19,08	63,35
7	26,54	19,50	46,04
Мергель	44,40	18,36	62,76
Аспирационная пыль	46,64	18,80	65,44
Клинкерная пыль	44,88	16,86	61,74

Для образцов «мергель 700 °С + Алагирский песок + Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>» (2) водного и (2а) воздушно сухого хранения 20 ±2 °С; «аспираторная пыль + Алагирский песок + Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>» (3) водного и (3а) воздушно сухого хранения 20 ±2 °С; «мергель 700 °С + Червленский песок + Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>» (4) водного и (4а) воздушно сухого хранения 20 ±2 °С можно сделать аналогичные выводы.

Сравнивая образец «мергель 700 °С + Червленский песок + Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>» 1 года хранения (5) с образцами (1–4) и (1а–4а) можно отметить, что значение дисперсионной составляющей поверхностного натяжения выше – поверхность состоит из более мелких частиц. Полярная составляющая СЭП значительно ниже (наименьшее значение из всех образцов) – поверхность мало реакционноспособная, плохо смачивается водой, можно предположить, что материал имеет самую высокую прочность и долговечность. Низкий разброс

значений СЭП говорит о том, что поверхность образца «Мергель 700 °С + Червленский песок +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ » 1 года хранения (5) однородная.

Сравнивая образец «мергель 700 °С + вулканический туф + Червленский песок +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ » 1 года хранения (6) с образцами (1–4) и (1а–4а) можно отметить, что полярная составляющая СЭП выше – что свидетельствует о том, что его поверхность более реакционноспособная, лучше смачивается, следовательно, можно предположить, что данный материал менее долговечный и прочный. Высокий разброс значений СЭП говорит о том, что поверхность образца «Мергель 700 °С + вулканический туф + Червленский песок +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ » (6) более неоднородная.

Сравнивая образец «глинкерная пыль + Червленский песок +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ » 1 года хранения (7) с образцами (1–4) и (1а–4а) можно отметить, что полярная составляющая СЭП ниже – что свидетельствует о том, что его поверхность менее реакционноспособная, хуже смачивается, следовательно, можно предположить, что данный материал более долговечный и прочный. Высокий разброс значений СЭП говорит о том, что поверхность образца «Клинкерная пыль + Червленский песок +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ » 1 года хранения (7) более неоднородная.

Сравнивая образцы исследуемых порошков (аспирационной пыли, термоактивированного мергеля и клинкерной пыли) можно отметить, что для всех характерен низкий разброс значений СЭП свидетельствующий, что состав порошков и поверхность образцов–запрессовок однородны. Полярные составляющие СЭП выше, чем у образцов балочек (1–4, 1а–4а, 5–7) – следовательно, порошки являются более реакционноспособными, наибольшее значение зафиксировано у аспирационной пыли. У клинкерной пыли зафиксировано наименьшее значение дисперсионной составляющей, что свидетельствует о наличие более крупных частиц по сравнению с другими порошками.

### Выводы по 5 главе

1. Исследовано влияние систем «термоактивированный мергель – щелочной активатор» и «термоактивированный мергель – вулканический туф – щелочной активатор» на состав и структуру цементного камня, проведенные дифференциально–термические анализы подтвердили присутствие следующих фаз в составе цементного камня на БВЦА цеолитовых, гидроалюмината кальция, кальцита, слюды типа мусковит, гидромусковит, каолинита, межслоевых пространств глинистых материалов (мусковита и монтриллонита), гидросиликаты кальция. Обнаружены новообразования, содержащие калий замещенную форму натролита и лепидокрокит состава  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  или  $\gamma\text{-FeO(OH)}$ .

3. Исследовано влияние системы «аспирационная пыль – щелочной активатор» и «аспирационная пыль – барханный песок – щелочной активатор» на состав и структуру цементного камня проведенный дифференциально–термический анализ обнаружил наличие цеолитовых фаз, кальцита, слюды типа мусковит, монтриллонита, оксид магния, сульфоалюминатов кальция, структуры этрингита, гидрохлоралюмината кальция.

4. Исследовано влияние системы «клинкерная пыль – щелочной активатор» на состав и структуру цементного камня проведенный дифференциально–термический анализ обнаружил наличие гидросиликатов кальция, гидроксида силиката кальция, цеолитовых фаз типа мусковита и каолинита.

5. Термоактивированный мергель, 700 °С + ГКЖ содержит мусковит, гидромусковит и монтриллонит. Методом дифференциально–термического анализа обнаружено в составе свободное жидкое стекло, наличие которой способствует быстрому затвердеванию данной системы. Также были диагностированы в составе цементного камня карбонат магния, каолинит, кварц, гидроалюминат кальция.

6. Методом ОВРК исследована удельная свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение) образцов композиций на вяжущих щелочного затворения, образцы «реакционный порошок + заполнитель +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ » воздушно сухого хранения  $20 \pm 2$  °С имеют полярную составляющую поверхностного натяжения меньше на 16%, в сравнении с образцами водного хранения, что свидетельствует о повышении разброса значений свободной энергии поверхности.

7. Установлено, что исследуемые порошки имеют низкий разброс значений СЭП свидетельствующий, что состав порошков и поверхность образцов–запрессовок однородны. Полярные составляющие СЭП выше, чем у образцов бетонного камня, следовательно, порошки являются более реакционноспособными, наибольшее значение зафиксировано у аспирационной пыли.

## ГЛАВА 6. ВЫЯВЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОЙ СТЕПЕНИ ДИСПЕРСНОСТИ И КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ «МИНЕРАЛЬНАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ – ЩЕЛОЧНОЙ ЗАТВОРИТЕЛЬ»

### 6.1 Исследование влияния оптимальной степени дисперсности минеральных порошков на свойства вяжущей системы

Проведенные исследования, направленные на установление закономерностей формирования структуры бесклнкерного цементного камня щелочной активации, подтверждают, мнение многих ученых [12 – 20] для получения прочного и долговечного композита необходимы компоненты алюмосиликатной и кремнеземистой природы, затворенные щелочным раствором. Степень дисперсности алюмосиликатных и кремнеземистых компонентов является одним из важных факторов в системе «минеральная составляющая – щелочной затворитель». Исследуя дисперсность материала можно выделить ряд характерных признаков: размер и форма частичек; интенсивность межфазового взаимодействия; возможность адгезии между частицами. Следовательно, дисперсность, в первую очередь, характеризуется размерностью частиц порошкообразного компонента в системе, определяется значением обратно пропорциональным среднему диаметру частиц и является удельной поверхностью  $S_{уд}$  (рисунок 6.1).

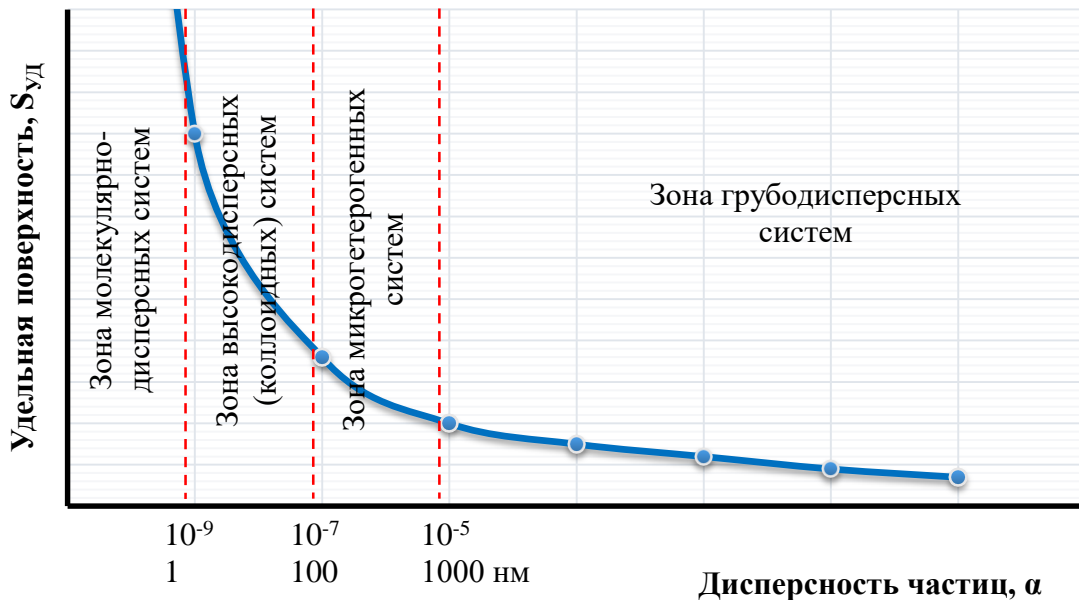


Рисунок 6.1 – Зависимость удельной поверхности системы от размера ее частиц

По приведенной классификации можно отметить, что исследуемые минеральные порошки относятся к классам микрогетерогенных или грубодисперсных систем в зависимости от степени дисперсности.

Форма и рельеф (топология) поверхности дисперсного материала зависят от таких факторов, как химический и минералогический составы, текстура и структура исходной породы, от технологических приемов обработки. Можно выделить следующие виды частиц в зависимости от этого признака:

- линейные частички, это фибриллярные системы, имеющие вытянутую форму в одном направлении;
- плоские частички, это ламеллярные системы, имеющие измерения в двух направлениях;
- объемные частички, это корпускулярные системы, имеющие измерения в пространственных координатах.

Дисперсность можно оценивать в зависимости от интенсивности межмолекулярного взаимодействия между фазами материала, и выделить лиофильные и лиофобные системы. В лиофильных межфазовые взаимодействия и поверхностная энергия незначительны, молекулы вещества интенсивно взаимодействуют с окружающей дисперсионной средой, и к ним можно отнести растворы полимеров, ПАВ, монтмориллонитовые глины, бентонит. В лиофобных системах наоборот межмолекулярные контакты и поверхностное натяжение достигают существенных значений, и частицы слабо вступают во взаимодействие с внешней фазой, представители данной системы коллоидные растворы гидро- и органозолей металлов и высокодисперсных эмульсий, оксиды, сульфиды и латексы [19].

Рассматривая последний признак дисперсности, необходимо отметить, что кинетические свойства дисперсного материала влияют на процессы образования структуры и бывают свободно- и связнодисперсные. Свободнодисперсные частицы не взаимодействуют друг с другом, образуя прочные связи, а в отличие от них связнодисперсные частицы контактируют между собой с формированием пространственных структур. Структурообразование зависит от прочности связи и бывает конденсационно-кристаллизационным и коагуляционным [20].

Конденсационно-кристаллизационное структурообразование проявляется в условиях тесного взаимодействия, когда частицы под действием электростатических сил образуют жесткий объемный скелет. Если частички аморфные, то формируются конденсационная структура, а если кристаллическая, то кристаллизационная. Коагуляционное формирование структуры наблюдается при взаимодействии дисперсных частичек через промежуточную среду, в результате чего образуются пространственный каркас не высокой прочности. Но для таких структур свойственна тиксотропия и поэтому их называют коагуляционно-тиксотропными [20].

Таким образом, дисперсность материала на микроуровне характеризуется рядом признаков, а на макроуровне – это степень раздробления материала на мельчайшие частицы. Размер частиц будет уменьшаться в зависимости от продолжительности измельчения. Форма частиц зависит от предыстории получения дисперсного минерального порошка и его последующей обработки. Минеральные дисперсные порошки – это дисперсная смесь шероховатых и неравновесных частиц с размерами от  $10^{-9}$  м до долей миллиметра, которая может быть охарактеризована суммарной удельной поверхностью в единице объема или массы. Суммарная удельная поверхность минеральных порошков является важной характеристикой, так как именно с развитием поверхности твердых тел начинаются химические процессы взаимодействия и активации согласно закону действующих масс.

### **6.1.1 Определение влияния удельной поверхности и природы порошка на нормальную плотность цементного теста щелочного затворения**

Для изучения влияния удельной поверхности минеральных составляющих на свойства цементного теста щелочного затворения были приготовлены высокодисперсные порошки из горных пород осадочного и магматического происхождения: окремненный мергель Веденского месторождения, барханные пески Шелковского месторождения, вулканический туф из Кабардино–Балкарской Республики, известняк и песчаник Шатойского месторождения, мелкие кварцевые пески Веденского месторождения. Аспирационная и клинкерная цементные пыли электрофильтров помолу не подлежали, удельная поверхность их составила  $S_{уд}$  280 м<sup>2</sup>/кг и 210 м<sup>2</sup>/кг соответственно.

Для приготовления тонкодисперсных порошков из исследуемых горных пород, крупнокусковые из них предварительно измельчали в щековой дробилке, а затем, как и мелкозернистые были подвергнуты тонкому измельчению в лабораторной вибрационной шаровой мельнице ВМ–20 и лабораторной роликовой мельнице ЛМР–15. Через определённые промежутки времени из мельницы отбирались пробы для определения удельной поверхности (при помощи прибора ПСХ–12) и выявления зависимости степени дисперсности порошков от продолжительности измельчения (рисунок 6.2).

Полученные зависимости удельной поверхности минеральных порошков от продолжительности тонкого помола позволили нам установить, что процесс измельчения довольно трудоемкий и определяется различными факторами.

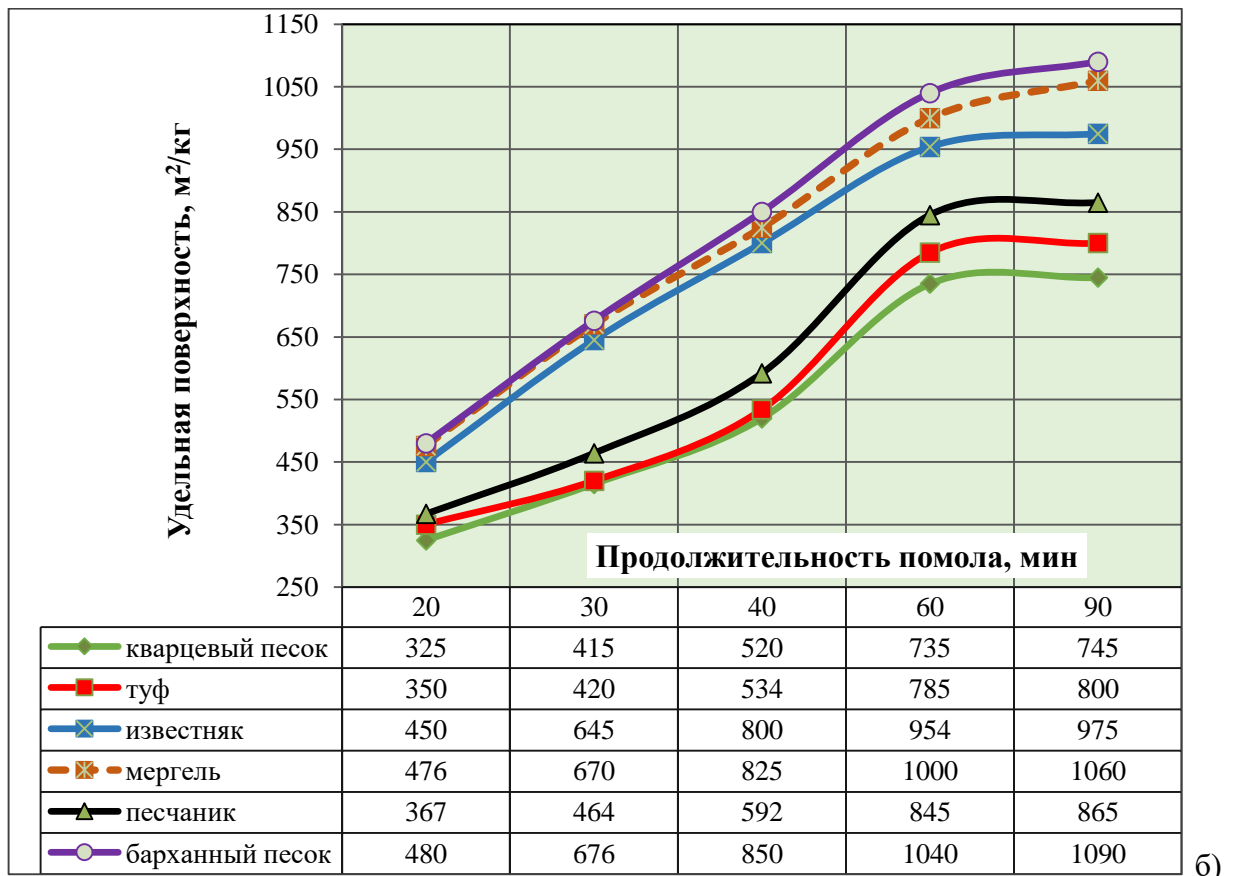
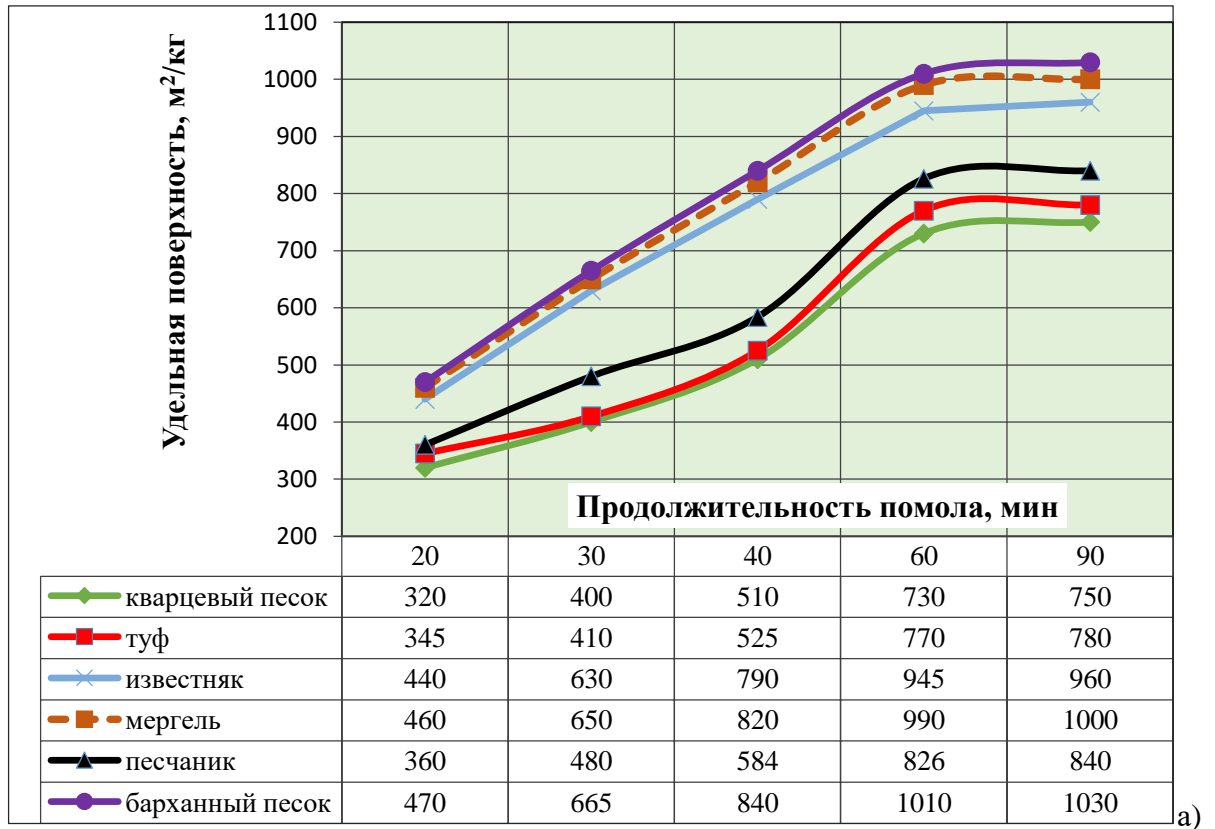


Рисунок 6.2 – График зависимости удельной поверхности высокодисперсных порошков от продолжительности измельчения: а) измельчение в роликовой мельнице; б) измельчение в вибрационной шаровой мельнице

Конечно можно предполагать, что удельная поверхность будет возрастать в линейной пропорциональности с увеличением времени измельчения, но экспериментальные результаты доказывают, что степень дисперсности определяется природой исходных горных пород, если точнее природой породообразующих минералов, составляющих данные породы. Так минеральные порошки с повышенным содержанием в морфологическом составе кварца труднее подвержены помолу, о чем свидетельствуют сравнительно меньшие показатели удельной поверхности кварцевых песков и вулканического туфа.

А более мягкие природные минералы, как кальцит, содержащиеся в известняке, песчанике и мергеле легко поддаются измельчению, соответственно удельная поверхность порошков высокая.

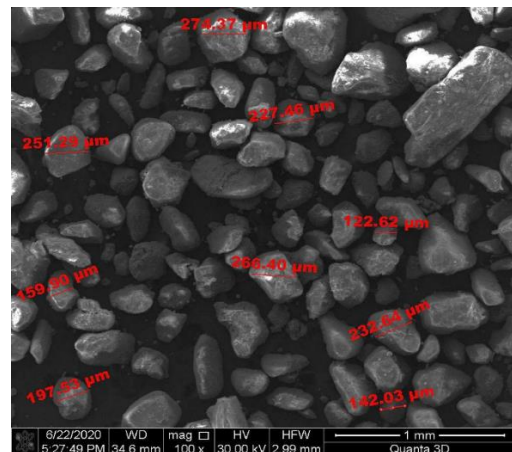
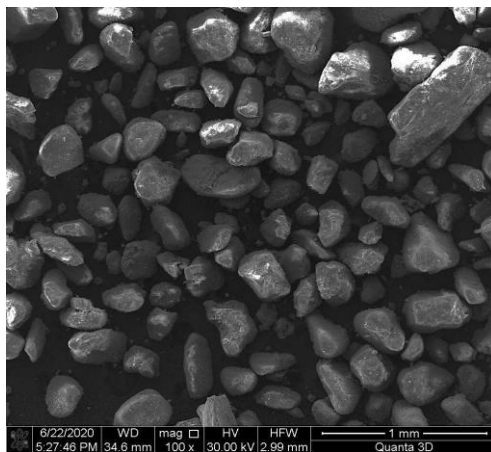
Барханные пески отличаются довольно высоким содержанием пылевидной фракции в виде глинистых примесей, поэтому мягкая алюмосиликатная составляющая способствует более усиленному повышению дисперсности. Также важно отметить, что увеличение продолжительности помола выше 60 минут не имеет явного смысла, так как 90 минутное измельчение, фактически не привело к росту удельной поверхности, а расход электроэнергии и технологического оборудования, безусловно, присутствует.

Особое значение необходимо уделить технологическому фактору, так как вид истирателя также играет свою роль в процессе измельчения, полученные зависимости удельной поверхности от продолжительности истирания в роликовой и шаровой мельницах показали, что более эффективным можно считать вибрационную шаровую мельницу. Удельные поверхности порошков, полученные в шаровой мельнице, изменялись в пределах  $S_{уд}$  от 476 до 1060 м<sup>2</sup>/кг для окремненного мергеля, в сравнении со значениями в роликовой  $S_{уд}$  от 460 до 1000 м<sup>2</sup>/кг, что подтверждает эффективность помольного агрегата, в котором тонкое измельчение осуществляется мелющими телами, за счет раздавливающих и истирающих усилий от воздействия стальных шаров, от перетирания материала друг с другом и о футеровку мельницы. Роликовая мельница не много уступает вибрационной, но в данном случае в большей мере присутствует истирающая сила.

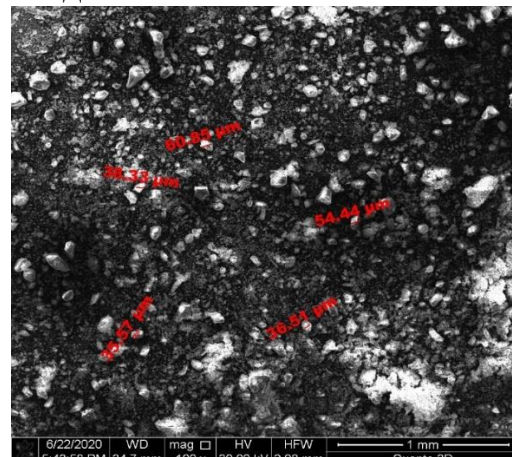
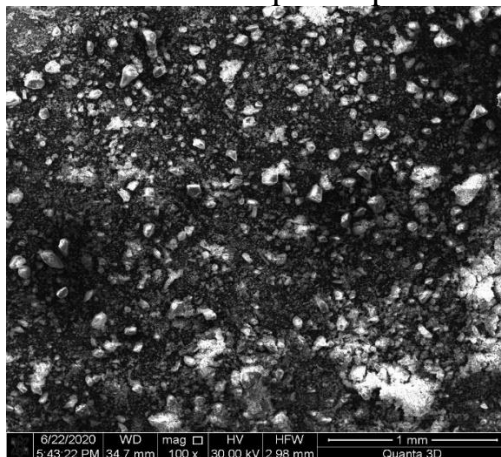
Основным вяжущим – в предлагаемых композициях является щелочной активатор, затворяя им исследуемые порошки, мы получаем цементное тесто, затвердевающее со временем, образуя щелочной цементный камень. Необходимо отметить, что свойства цементного камня будут зависеть, как от природы минерального порошка, так и от вида затворителя. Для изучения влияния удельной поверхности, полученных минеральной порошков. на



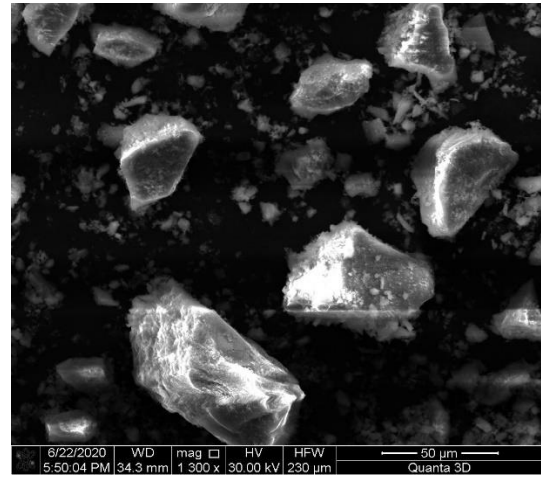
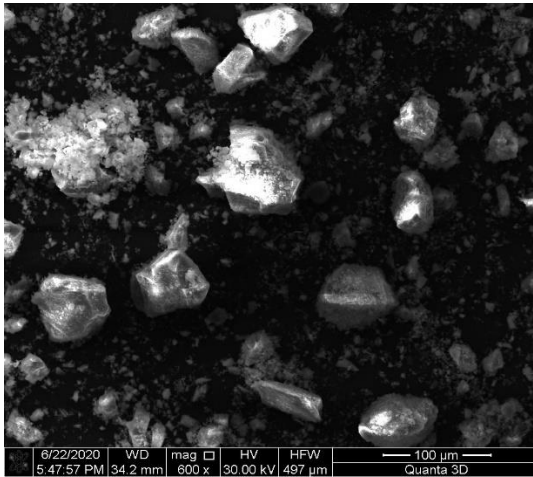
свойства цементного теста, были приготовлены формовочные смеси из исследуемых компонентов, при этом активацию их осуществляли щелочным раствором товарного жидкого натриевого стекла –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  с силикатным модулем 2,8 и плотностью  $1,42 \text{ г/см}^3$ . Учитывая тот факт, что результаты удельных поверхностей, полученных при измельчении, как в роликовой мельнице, так в вибрационной шаровой отличались друг от друга не существенно, то влияние степени дисперсности на свойства цементного щелочного теста изучалось на порошках, приготовленных в шаровом помольном агрегате ВМ–20. Для более наглядного представления эффективности вибрационной шаровой мельницы на микрофотографиях различного увеличения можно увидеть динамику процесса измельчения на примере барханного песка, изначально средний размер частиц составлял  $122,62 - 266,40 \text{ мкм}$ , а после 20 минут помола составил  $21,68 - 40,22 \text{ мкм}$ , при этом частицы имеют округло– остроугольную форму (рисунок 6.3).



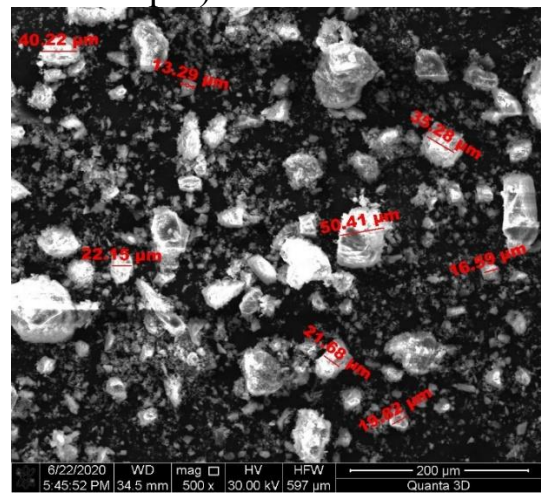
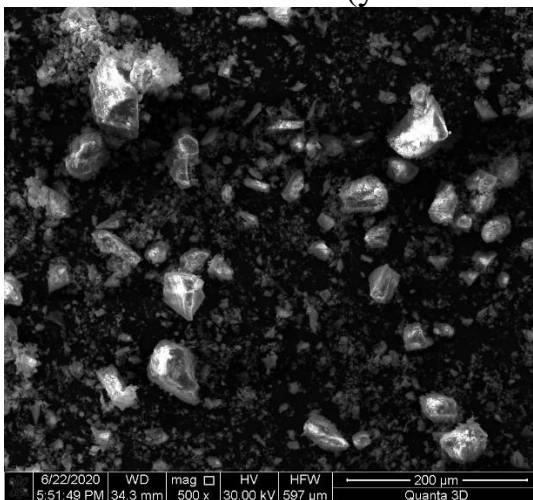
Зерна барханного песка до измельчения



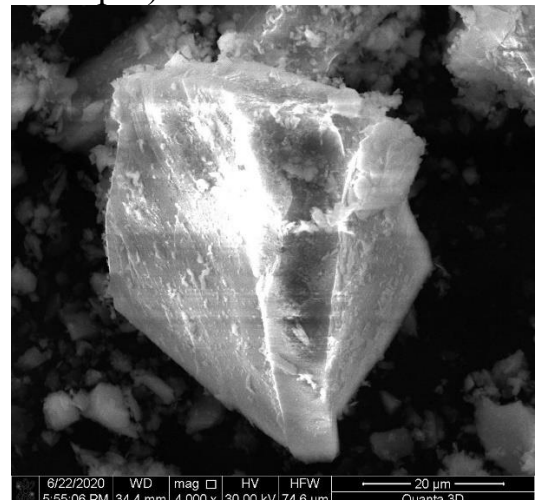
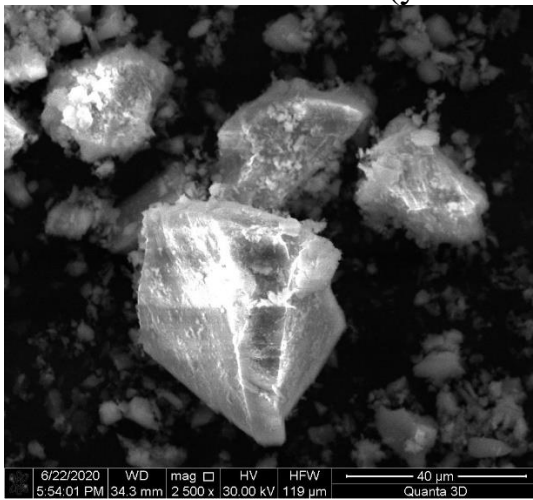
Зерна барханного песка после 20 минут помола  
(увеличение 100 раз)



Зерна барханного песка после 20 минут помола  
(увеличение 600–1300 раз)



Зерна барханного песка после 20 минут помола  
(увеличение 500 раз)



Зерна барханного песка после 20 минут помола  
(увеличение 2500–4000 раз)

Рисунок 6.3 – Микрофотографии барханного песка до и после  
измельчения при различных увеличениях

Окремненный мергель исследовался в двух видах, до термообработки в естественном виде, и после термоактивации при температуре 700 °С, исследования на растровом электронном микроскопе Quanta 3D 200 i показали следующий оксидный состав % по массе:

– окремненного мергеля термообработанного при температуре 700 °С:  $\text{CO}_2 = 16,99$ ;  $\text{MgO} = 0,25$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,23$ ;  $\text{SiO}_2 = 12,29$ ;  $\text{K}_2\text{O} = 0,38$ ;  $\text{CaO} = 66,61$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,16$ .

Удельная поверхность термоактивированного мергеля практически не изменилась и составила  $S_{\text{уд}} = 475 - 1050 \text{ м}^2/\text{кг}$  при продолжительности измельчения 20 – 90 минут, но химический и морфологический составы заметно изменились, о чем свидетельствуют проведенные микроанализы.

Отходы цементного производства в виде пыли электрофильтров, которая была собрана двух видов: аспирационная и клинкерная, помолу не подлежала и исследовалась в естественном состоянии.

На первом этапе необходимо было проследить, как удельная поверхность минеральных порошков, будет изменять нормальную густоту щелочного цементного теста. Нормальную густоту щелочного цементного теста определяли по стандартной методике, на приборе Вика, иглу заменив пестиком, результаты приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Нормальная густота щелочного цементного теста, %

№	Наименование минерального порошка	Затворитель $\text{Na}_2\text{SiO}_3$		
		Удельная поверхность, $S_{\text{уд}}$ , $\text{м}^2/\text{кг}$		
		320	520	730
1	Вулканический туф	57,5	58,2	59,4
2	Окремненный мергель	52,5	52,9	53,6
3	Термоактивированный мергель 700 °С	56,0	56,5	57,0
4	Барханный песок	50,0	51,6	52,0
5	Известняк	49,5	50,2	51,0
6	Песчаник	51,4	52,2	53,0
7	Кварцевый песок	41,7	42,5	42,6
8	Аспирационная пыль, $S_{\text{уд}} = 280 \text{ м}^2/\text{кг}$	72,5		
9	Клинкерная пыль, $S_{\text{уд}} = 210 \text{ м}^2/\text{кг}$	50,0		

Необходимо отметить особенности приготовления щелочного

цементного теста, в отличие от теста на традиционном минеральном вяжущем затворимом водой, это смесь отличалась большой трудностью вымешивания, что связано с определенной вязкостью щелочного раствора, к тому же при перемешивании происходил контакт затворителя с углекислотой воздуха и наблюдался эффект ложного схватывания.

Изучая результаты проведенных исследований можно сделать вывод, что удельная поверхность, в большей мере, влияет на нормальную плотность цементного щелочного теста, так как наглядно наблюдается кинетика увеличения в потребности раствора смеси. Эти закономерности присутствуют и при получении цементных смесей на портландцементе, гипсе и др. вяжущих, увеличение тонкости помола составляющих связок приводит к повышению нормальной плотности цементного теста.

Получается эта зависимость характерна для конкретного порошка определенной природы, при увеличении суммарной удельной поверхности потребность в щелочном затворителе будет расти. Но если сравнивать различные полученные минеральные порошки, то можно заметить, что нормальная плотность зависит и от природы исходного материала. Все исследуемые порошки в какой-то мере отличаются друг от друга химическим и минералогическим составами.

Кварцевые пески и вулканический туф отличаются преобладанием в своем составе кварца и его разновидностей типа халцедона и опала, как мы знаем это кислотный оксид, не вступающий в реакцию с водой, поэтому и с водным раствором жидкого стекла не особо контактирует при нормальных условиях твердения. Но в кварцевом песке потребность в щелочном растворе невелика 41,7 – 42,6 %, тесто довольно легко вымешивалось. В вулканических породах расход щелочного раствора довольно высок 57,5 – 59,34 %, объяснению этому служит происхождение туфов, происходившее в результате метаморфизма эффузивных горных пород, можно полагать естественно обожженных под толщей пластов земной коры и излившихся в результате извержения магмы, к тому же следует отметить, что в процессе приготовления теста, смесь была тяжелой и липкой.

Барханные пески относятся к категории очень тонких при измельчении дают высокую удельную поверхность, при затворении щелочным раствором способствуют получению довольно пластичного теста, что обосновано наличием глинистых примесей, и именно им свойственна гидрофильность и самодиспергация, следовательно, нормальная плотность увеличилась до 50 – 52 %, в сравнении с чистыми кварцевыми песками.

Карбонатные осадочные породы, такие как известняк, используемые в работе отличаются высоким содержанием до 90% кальцита, который легко



поддается измельчению и считается недостаточно твердым. Местные известняки славятся чистотой химического и минералогического составов и минимальным наличием примесей, поэтому их применяют в производстве портландцемента в качестве основного сырьевого компонента. При затворении раствором метасиликата натрия в сравнении с другими порошками известняк дает тесто нормальной густоты при потребности жидкой щелочной фазы 49,5 – 51 %.

Мергель относится также относится к карбонатным осадочным горным породам переходным от известняков к глинам, поэтому присутствие в составе водных алюмосиликатов способствует увеличению потребности в щелочном затворителе для получения теста нормальной густоты до 52,5 – 53,6 %, а термоактивация окремненного мергеля более того повышает расход затворителя до 56 – 57 %.

Песчаник используемый в исследованиях олигомиктовым кварцевым, образовавшемся в результате цементирования песчаных отложений, состав представлен кварцем до 66 %, полевыми шпатами, слюдой и глинистыми минералами. При затворении порошка песчаника щелочным раствором 51,4 – 53 % получилась смесь нормальной густоты.

Аспирационная пыль электрофильтров была собрана с холодного конца вращающейся клинкерообжигательной печи, по составу соответствует химическому готовой сырьевой смеси для получения клинкера, но в ней до 7% щелочей, для получения теста нормальной густоты потребовалось 72,5 % щелочного раствора, сравнительно высокий показатель, не смотря на невысокий показатель удельной поверхности  $S_{уд} = 280 \text{ м}^2/\text{кг}$ . Высокая потребность в расходе затворителя вызвана, тем что пыль электрофильтров состоит слабообожженных глинистых минералов и не разложившегося кальцита, так как температура в месте сбора отходов 170–320 °С в печи.

Клинкерная пыль, собранная с горячего конца клинкерообжигательной печи, по составу соответствует составу готового портландцементного клинкера, но щелочей в ней присутствует до 2%, из-за вязкости щелочного затворителя для получения цементного теста нормальной густоты необходимо до 50 % раствора.

Анализ проведенных исследований позволит нам создать представление о характере влияния степени дисперсности и природы минеральных порошков на свойства цементного щелочного теста. В целях экономии расхода щелочного затворителя, и улучшения свойств цементного теста и камня в дальнейшем целесообразней использовать в исследованиях минеральные порошки 20–30 минутного измельчения с удельной поверхностью  $S_{уд} = 320 – 600 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

### 6.1.2 Определение влияния удельной поверхности и природы порошка на сроки схватывания цементного теста щелочного затворения

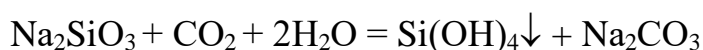
Для изучения влияния удельной поверхности минеральных составляющих на сроки схватывания вяжущей связки, были приготовлены образцы цементного теста с использованием исследуемых высокодисперсных порошков, затворенных тем расходом метасиликата натрия, соответствующим его нормальной консистенции. Сроки схватывания цементного теста щелочной затворения определяли на приборе Вика, в таблице 6.2 приводятся результаты испытаний.

Таблица 6.2 – Сроки схватывания щелочного цементного теста «минеральный порошок –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ »

№	Наименование минерального порошка	Начало / конец, час – мин.		
		Удельная поверхность, $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /кг		
		320	520	730
1	Вулканический туф	не нормируется		
2	Окремненный мергель	не нормируется		
3	Термоактивированный мергель 700 °С	<u>00–35</u> 00–46	<u>00–26</u> 00–32	<u>00–22</u> 00–29
4	Барханный песок	не нормируется		
5	Известняк	не нормируется		
6	Песчаник	не нормируется		
7	Кварцевый песок	не нормируется		
8	Аспирационная пыль, $S_{уд} = 280$ м <sup>2</sup> /кг	<u>00–16</u> 00–31		
9	Клинкерная пыль, $S_{уд} = 210$ м <sup>2</sup> /кг	<u>00–40</u> 01–20		

Полученные результаты испытаний дают возможность понять сложность процесса твердения вяжущей системы «минеральный порошок – щелочной раствор  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ».

Во всех предлагаемых системах большей реакционной активностью обладает щелочной затворитель, и именно благодаря ему происходит твердение вяжущей связки за счет контактирования с углекислотой воздуха по реакции:



За счет выпадения в осадок геля кремниевой кислоты и начинается твердение системы, поэтому в вяжущих связках, в которых процесс схватывания не удалось выявить, было обнаружено, что в процессе

исследований на цементном тесте в кольце прибора Вика образовывалась плотная прослойка, которая уплотнялась с течением времени, препятствуя исследованиям. Такой характер вяжущей связки свойственен порошкам из известняка, песчаника, вулканического туфа кварцевой муки, окремненного мергеля и кварцевого и барханного песка, получается для ускорения процесса твердения и набора прочности в систему следует ввести катализаторы, иначе при нормальных условиях формирование структуры затягивается на длительный срок, да и вряд ли полученные композиты будут обладать гидравлической способностью.

Но из исследуемых порошков были минеральные порошки, обладающие вяжущей способностью, способные самостоятельно без воздействия катализаторов и температуры схватываться, твердеть и превращаться в камень при нормальных условиях. К ним отнести можно минеральные порошки из термоактивированного при температуре 700 °С мергеля, аспирационной и клинкерной пыли электрофильтров (рисунок 6.4).



Рисунок 6.4 – Фотографии реакционноспособных минеральных порошков: а) окремненный мергель; б) термоактивированный окремненный мергель; в) аспирационная пыль; б) клинкерная пыль

Анализируя полученные данные по реакционно–активным порошкам можно выявить зависимость между показателями удельной поверхности и сроками схватывания. С увеличением удельной поверхности наглядно укорачиваются сроки схватывания, что позволяет нам полагать, что процесс механоактивации способствует раскрытию внутреннего энергетического потенциала на поверхности зерен порошков, что и ускоряет растворимость активных составляющих системы.

Термоактивация мергеля благоприятно сказывается на морфологии материала, проведенные ранее исследования подтверждают образование кварца, плагиоклаза, гидрослюд, силикатов кальция типа ларнита  $\beta$ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  и окиси кальция. Сроки схватывания реально короткие начало 26 минут, конец 32 минуты при удельной поверхности термообработанного порошка  $S_{\text{уд}} = 526 \text{ м}^2/\text{кг}$ , поэтому в дальнейших исследованиях надо рассмотреть все возможные варианты по увеличению периода схватывания. Установлена в исследованиях реакционная способность термоактивированного мергеля в комплексе с щелочным раствором, но для подтверждения эффективности используемого технологического приема – термообработки, необходимо провести более глубокие исследования с этим материалом, в таблице 6.3 приводятся результаты испытаний.

Таблица 6.3 –Свойства вяжущих систем на мергеле

№	Показатели качества	Термоактивированный мергель 700 °С, $S_{\text{уд}} = 526 \text{ м}^2/\text{кг}$		Мергель, $S_{\text{уд}} = 526 \text{ м}^2/\text{кг}$	
		вид затворителя			
		$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{SiF}_6$
1	Нормальная густота щелочного цементного теста, %	56,5	40,0	52,5	52,0
2	Сроки схватывания, начало/ конец, час–мин.	$\frac{00-26}{00-32}$	$\frac{01-37}{06-29}$	схватывание не нормируется	$\frac{00-55}{01-47}$

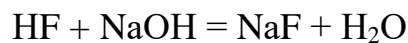
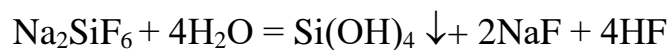
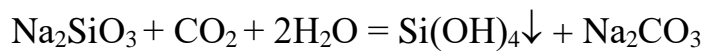
Анализируя полученные результаты исследования вяжущих связок «минеральный порошок – затворитель» с использованием окремненного мергеля в различных модификациях и способах затворения, можно констатировать, что термоактивация привела к образованию вяжущего материала, так как даже при добавлении воды происходит схватывание и



твердение системы. Начало схватывания наступает своевременно, но конец затягивается, но в любом случае это доказывает реакционную способность полученного порошка, а сравнить свойства цементного камня получится только после проведения соответствующих испытаний.

Не обожженный мергель даже в высокодисперсном состоянии при затворении жидким стеклом не схватывается и не твердеет в нормальных условиях, поэтому для определения его вяжущих свойств был использован ускоритель твердения кремнефтористый натрий  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , который использовали в дозировке 6% от массы жидкого натриевого раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . На рисунке 6.5 можно наблюдать различия образцов из высокодисперсного порошка из мергеля при различных факторах воздействия.

Механизм твердения системы в данном случае будет протекать по следующим реакциям:



Таким образом, использование кремнефтористого натрия ускоряет расщепление силикатов щелочного раствора, и выпадения в осадок геля кремниевой кислоты, а образуемый фторид натрия является малорастворимым соединением, все это в комплексе способствует твердению системы.



Рисунок 6.5 – Образцы из высокодисперсного мергеля: без термообработки затворение  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и ускорителем твердения  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (слева); термоактивированный 700 °С затворение водой (по центру); термоактивированный 700 °С затворение  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (справа)

Полученные данные подтверждают эффективность данного бесклинкерного вяжущего щелочной активации, а схватывание термоактивированного мергеля при затворении водой, дает нам возможность использовать водный раствор жидкого натриевого стекла, или в перспективе получить альтернативу этому виду щелочного раствора. А если учитывать, что термоактивированный мергель также будет участвовать в реакциях

взаимодействия с щелочным раствором, то можно ожидать весомых результатов и получать прочные и долговечные строительные композиты.

Особое внимание необходимо обратить, на отходы цементной промышленности в виде пыли электрофильтров (таблица 6.4), во-первых, это позволит решить экологический вопрос, так как на цементных заводах образуется большое количество аспирационной пыли, которая негодна для повторного возврата в производство и нуждается в вывозе в близлежащие территории, тем самым нанося огромный вред горному ландшафту.

Таблица 6.4 – Свойства вяжущих систем на отходе цементной промышленности

№	Показатели качества	Клинкерная пыль, $S_{уд} = 210 \text{ м}^2/\text{кг}$		Аспирационная пыль, $S_{уд} = 280 \text{ м}^2/\text{кг}$		
		вид затворителя				
		$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{SiF}_6$
1	Нормальная густота щелочного цементного теста, %	50,0	30,0	72,5	42,0	70,0
2	Сроки схватывания, начало/ конец, час–мин.	$\frac{00-40}{01-20}$	$\frac{00-54}{01-56}$	$\frac{00-16}{00-31}$	$\frac{06-08}{07-16}$	$\frac{00-24}{00-36}$

Во-вторых, ее не надо домалывать, так как собранная с электрофильтров с  $S_{уд} = 280 \text{ м}^2/\text{кг}$  она является довольно реакционноспособной при активации щелочным раствором, начало схватывания составило 16 минут, а конец 31 минут.

Цементное щелочное тесто было достаточно легкое и пластичное, удобообрабатываемое. Для сравнения и выявления оптимальной композиции на основе аспирационной пыли, ее затворяли разными затворителя и использовали ускоритель твердения в одном случае. Так вот в композиции «аспираторная пыль –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_2\text{SiF}_6$ » добавка–ускоритель проявила обратный эффект, наблюдался эффект ложного схватывания, что было ранее зафиксировано и в системе с барханным песком, начало схватывания замедлилось на 8 минут, это подтверждает, что основным вяжущим в данной системе является минеральный порошок. Аспирационная пыль при затворении водой проявила большое водоотделение в первые минуты исследования, схватывание наступило довольно поздно через 6 часов, получается, что она малоактивна в естественном виде и для активации данного порошка необходим щелочной раствор. На рисунке 6.6 можно наблюдать

различия образцов из аспирационной пыли при различных факторах активации.



Рисунок 6.6 – Образцы из аспирационной пыли: затворение водой (слева); затворение  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и ускорителем твердения  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (по центру); затворение  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (справа)

Клинкерная пыль электрофильтров совсем по-другому себя показала, при затворении с жидким стеклом потребовалось 50 % щелочного раствора для получения теста нормальной консистенции, а при затворении водой проявила водоотталкивающий эффект, и для получения теста нормальной густоты потребовалось 30 % воды, но при укладке смеси в кольцо началось интенсивное водоотделение, начало схватывания составило 54 минуты, конец 2 часа 3 минуты. Такое поведение клинкерной пыли электрофильтров обусловлено наличием пережога, так как перед испытанием навеску материала просеивали через сито №09, и остаток на сите составил 5 % стекловидных зерен от массы навески, и именно это снижает растворимость исследуемого порошка. Также важно отметить, что при затворении водой присутствует интенсивное высолообразование, что является результатом гидратации щелочных оксидов, находящихся в клинкерной пыли (рисунок 6.7).



Рисунок 6.7 – Образцы из клинкерной пыли затворенной водой (слева) и метасиликатом натрия (справа)

Как показали полученные результаты не все из исследуемых минеральных порошков в тонкодисперсном состоянии обладают вяжущими свойствами при активации щелочным раствором, поэтому следует определить сроки схватывания в системе «минеральный порошок –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  –  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ », при дозировке ускорителя твердения – кремнефтористого натрия 6 % от массы метасиликата натрия, с использованием порошков их вулканического туфа, известняка, песчаника, кварцевых и барханных песков. В таблице 6.5 приводятся результаты исследования по выявлению зависимости сроков схватывания от удельной поверхности порошков.

Таблица 6.5 – Сроки схватывания щелочного цементного теста «минеральный порошок –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  –  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ »

№	Наименование минерального порошка	Начало / конец, час – мин.		
		Удельная поверхность, $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /кг		
		320	520	730
1	Вулканический туф	$\frac{02-25}{02-43}$	$\frac{02-23}{02-31}$	$\frac{02-12}{02-22}$
2	Барханный песок	$\frac{02-48}{03-18}$	$\frac{02-45}{03-12}$	$\frac{02-43}{03-00}$
3	Известняк	$\frac{02-28}{05-28}$	$\frac{02-25}{05-22}$	$\frac{02-22}{05-16}$
4	Песчаник	$\frac{02-10}{04-42}$	$\frac{02-04}{04-36}$	$\frac{01-53}{04-32}$
5	Кварцевый песок	$\frac{02-12}{02-42}$	$\frac{02-08}{02-34}$	$\frac{02-04}{02-26}$

Анализируя полученные данные можно констатировать, что удельная поверхность порошков влияет на процесс схватывания, при повышении степени дисперсности сроки схватывания укорачиваются, но не существенно, из этого следует, что основным фактором в данной зависимости будет природа порошков, их химический и минеральный составы.

А если конкретизировать результаты, то необходимо заметить, что в данных системах твердение определяется использованием ускорителя твердения кремнефтористого натрия, и варьируя дозировкой этой добавки можно регулировать сроки схватывания вяжущих связок. В исследуемых системах дозировка  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  составила 6 % от массы жидкого натриевого стекла. Минеральные порошки из барханных и кварцевых песков, известняков, песчаника, вулканического туфа характеризуются примерно одинаковыми сроками твердения системы «минеральный порошок –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  –  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ », и это необходимо учесть при проектировании рецептур многокомпонентных наполненных систем щелочной активации на основе термоактивированного мергеля или отходов цементного производства.

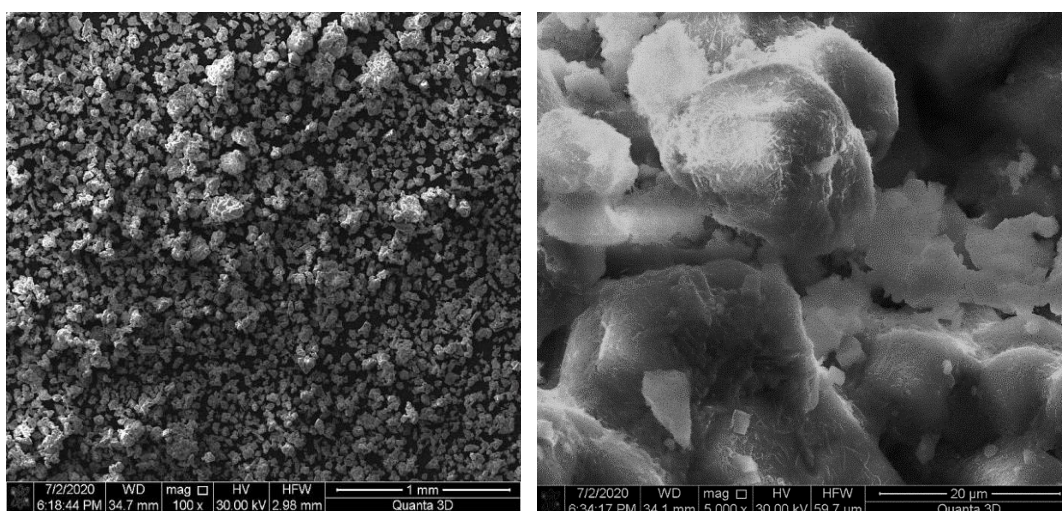
### 6.1.3 Исследование гранулометрического состава и природы минеральных порошков

Исследования характерных размеров, морфологических особенностей и локальный химический анализ частиц реакционноактивных порошков с определением количественного содержания элементов, представленных образцов были выполнены на растровом электронном микроскопе QUANTA 3D 200i (США) с интегрированной системой микроанализа Genesis Apex 2 EDS от EDAX, в режиме высокого вакуума при ускоряющем напряжении электронного луча 30кВ и увеличении 100–5000 крат.

Для получения изображения использовался детектор Эверхарта–Торнли (ЭТД) сцинтиляторного типа с фотоумножителем, воспринимающий вторичные (SE) и обратно–рассеянные электроны (BSE), возбуждаемые первичным пучком при его взаимодействии с образцом. Обработка спектров производилась при помощи программного обеспечения EDAX TEAM EDS.

Все исследуемые объекты являются полидисперсными порошками с частицами различных размеров. Для каждого образца ставилась задача зафиксировать их размер, однородность поверхности и химический состав, для этого слой реакционного порошка необходимой толщины для исследований получали на специальном двухстороннем липком углеродном скотче, который наносился на переносной столик.

Исследования морфологии, размеров и химического состава клинкерной пыли электрофильтров представлены в виде микрофотографий поверхности частиц клинкерной пыли при увеличениях от 100 до 5000 крат, также показаны размеры этих частиц (рисунок 6.8).





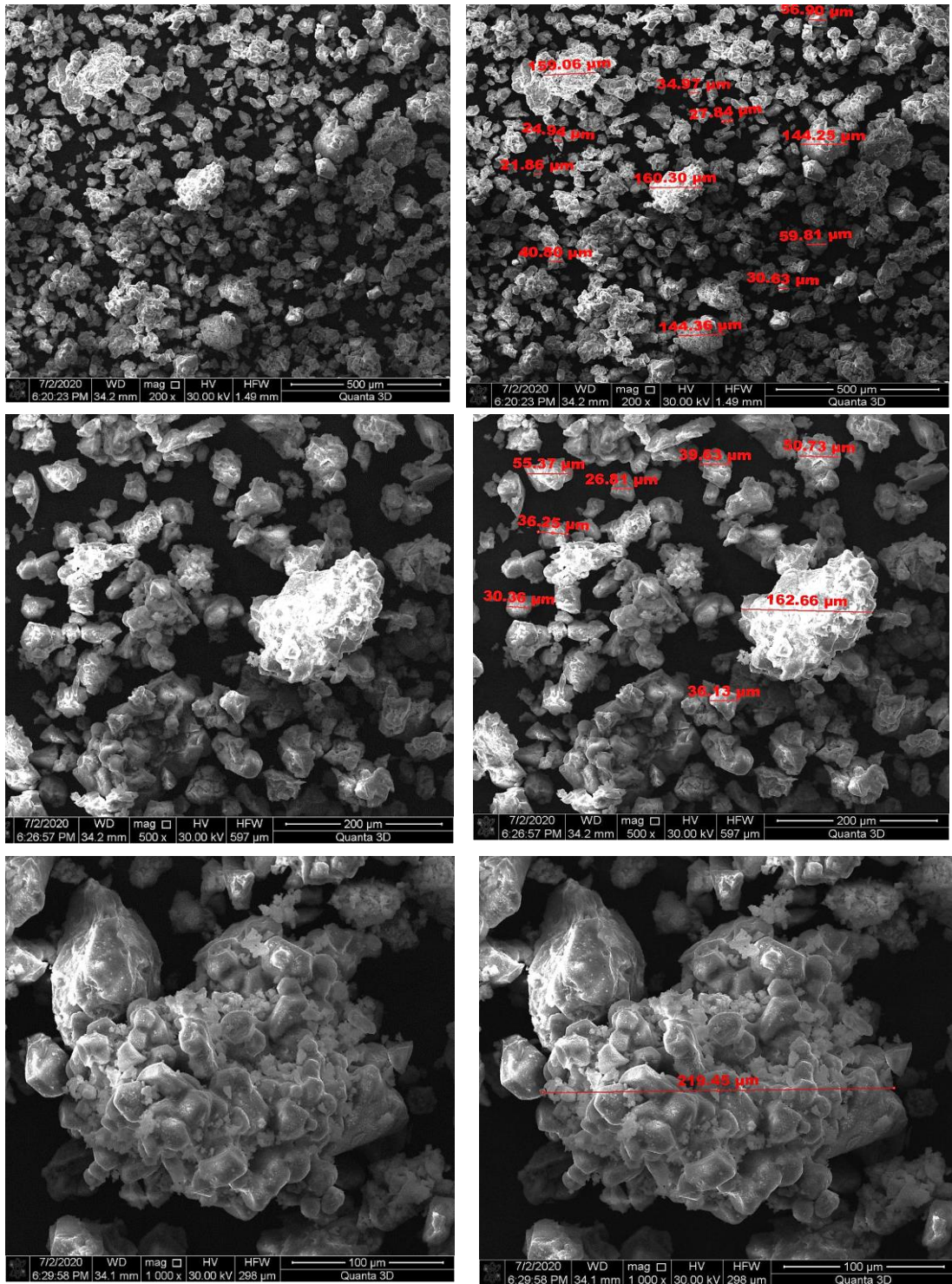


Рисунок 6.8 – Микрофотографии поверхности и средний размер частиц клинкерной пыли

Из микрофотографий видно, что клинкерная пыль состоит из частиц и их агрегатов которые имеют различные формы и размеры в широком диапазоне от 20–250 мкм. На рисунке 6.9 показаны участки, на которых определяли химический состав поверхности крупной частицы(агрегаты), размер более 200 мкм, а также участки на частицах, размер которых менее 100

мкм рисунок 6.10 Выбранные участки могут дать представление о средних значениях концентрации элементов образца.

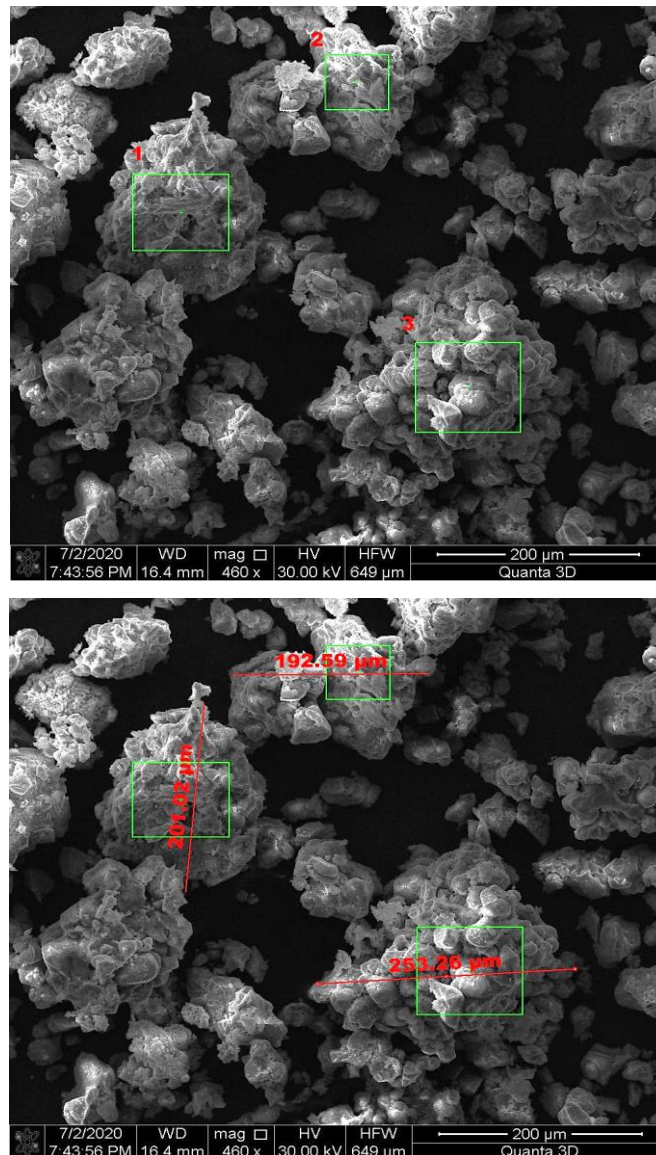


Рисунок 6.9 – Агрегаты частиц образца клинкерной пыли более 200 мкм

В таблице 6.6 представлены усредненные значения концентраций химического анализа участков частиц клинкерной пыли более 200 мкм и менее 100 мкм.

Таблица 6.6 – Химический состав частиц клинкерной пыли, %

Оксиды	Частицы >200 мкм	Частицы <100мкм
CO <sub>2</sub>	4,79	7,25
MgO	0,87	0,71
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,2	2,07
SiO <sub>2</sub>	14,3	16,2
SO <sub>3</sub>	0,5	0,6



Оксиды	Частицы >200 мкм	Частицы <100мкм
K <sub>2</sub> O	1	0,92
CaO	70,9	70,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,74	2,64

Энергодисперсионный анализ полидисперсной клинкерной пыли показал, что на агрегатах с размерами более 200 мкм и на частицах с размерами менее 100 мкм результаты химического состава показали сходство по типу оксидов и по концентрации, при этом суммарное содержание оксидов CaO, SiO<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> составило более 90% общей массы.

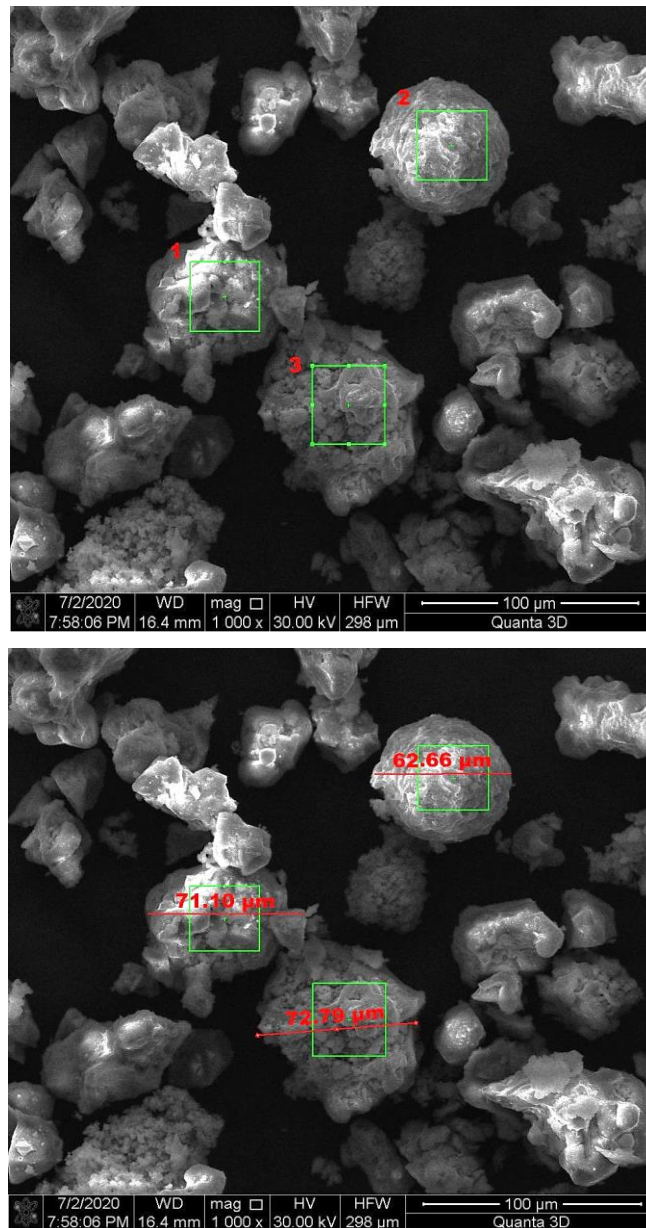


Рисунок 6.10 – Частицы образца клинкерной пыли менее 100 мкм



Исследования морфологии, размеров и химического состава аспирационной пыли электрофильтров представлены в виде микрофотографий поверхности частиц аспирационной пыли при различных увеличениях на рисунке 6.11. На поверхности образца отсутствуют частицы, отличные от основного массива.

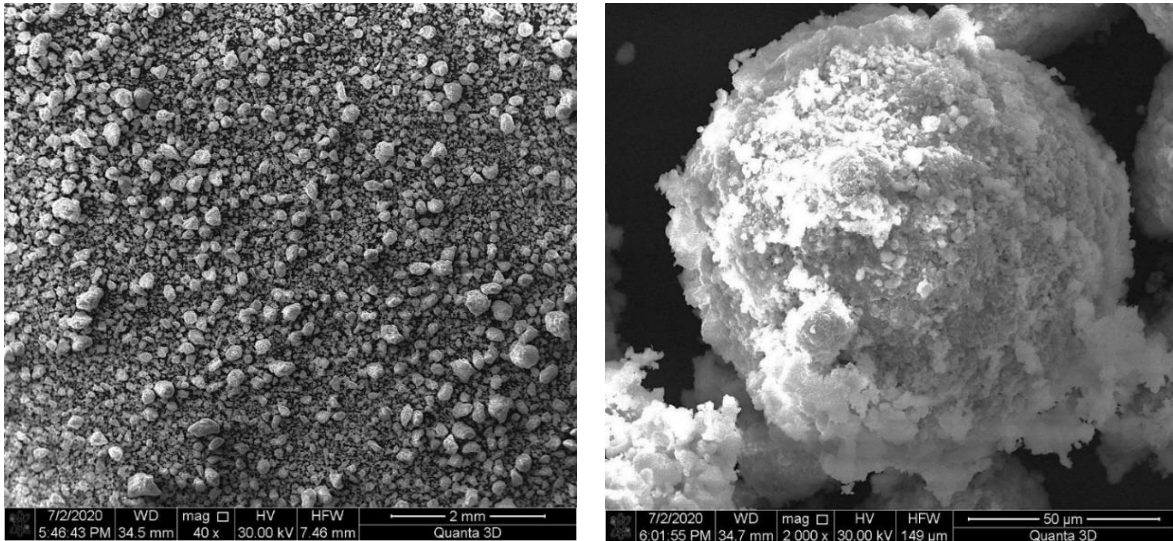
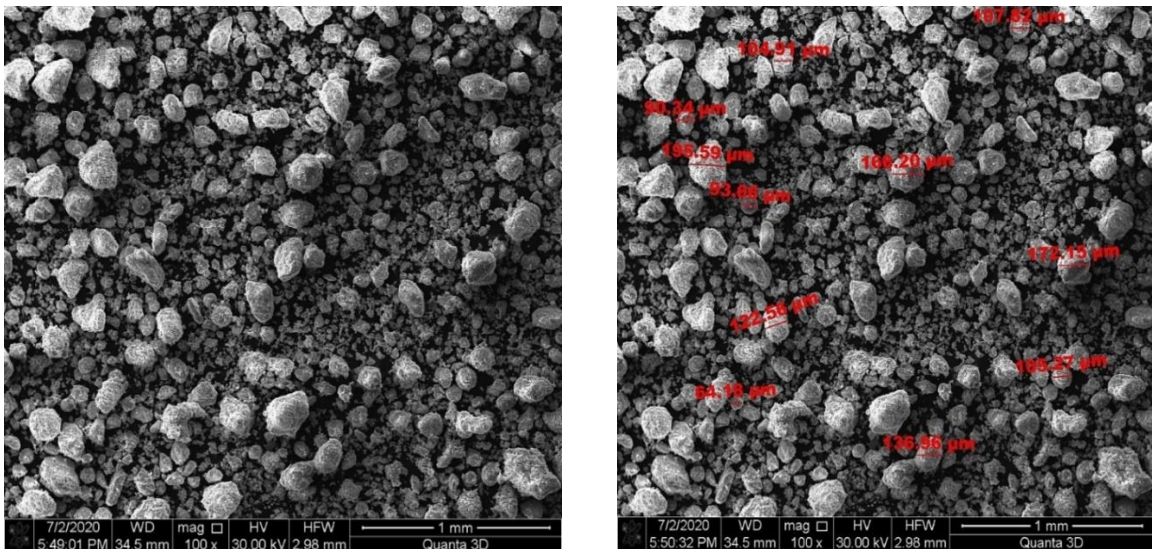


Рисунок 6.11 – Микрофотографии частиц аспирационной пыли при различном увеличении

Как показано на рисунке 6.12 частицы образца имеют однотипные шероховатые поверхности и размеры десятки мкм. Вся поверхность крупных частиц покрыта микрочастицами размерами менее 3 мкм, которые указаны на фотографиях при больших увеличениях.



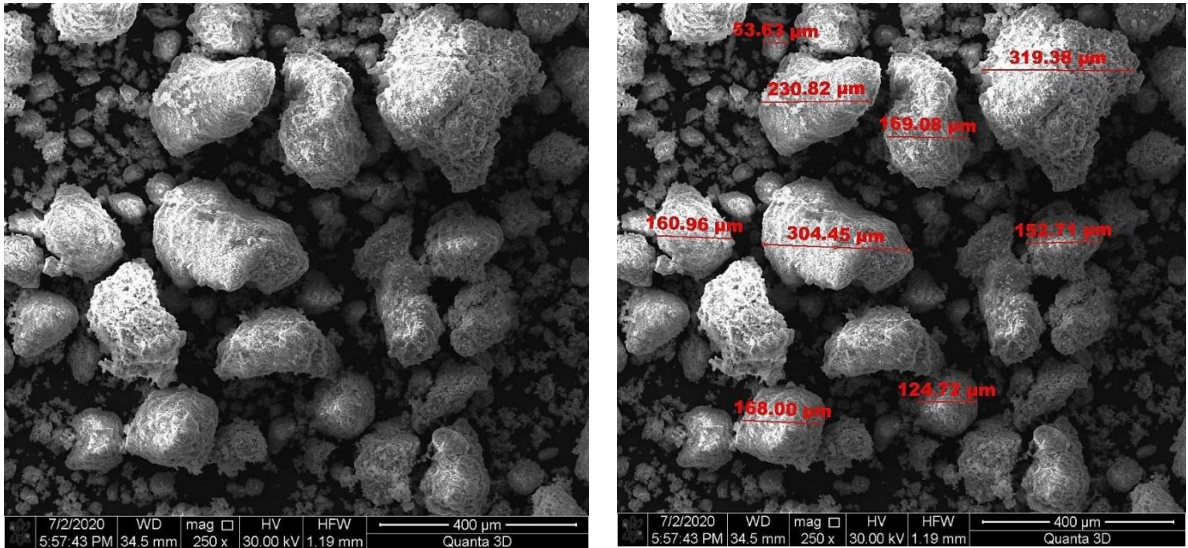


Рисунок 6.12 – Размеры частицы аспирационной пыли и рельеф ее поверхности

На рисунке 6.13 представлены участки образца, на которых определяли химический состав. Определяли средние значения химического состава на поверхности крупной частицы, а также на частицах размерами менее 100 мкм. В таблице 6.7 приведены средние значения концентраций химических элементов. Анализируя результаты энергодисперсионного состава аспирационной пыли можно отметить, что определенной зависимости концентрации основных оксидов от размера зерен не наблюдается.

Таблица 6.7 – Химический состав частиц аспирационной пыли, %

Оксиды	Частицы > 200 мкм	Частицы < 100 мкм
CO <sub>2</sub>	10,7	9,7
MgO	0,73	0,68
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,4	3,1
SiO <sub>2</sub>	14,6	14,8
SO <sub>3</sub>	1,8	3,2
Cl	0,32	0,4
K <sub>2</sub> O	6,2	7,5
CaO	57,6	58,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,8	2,7



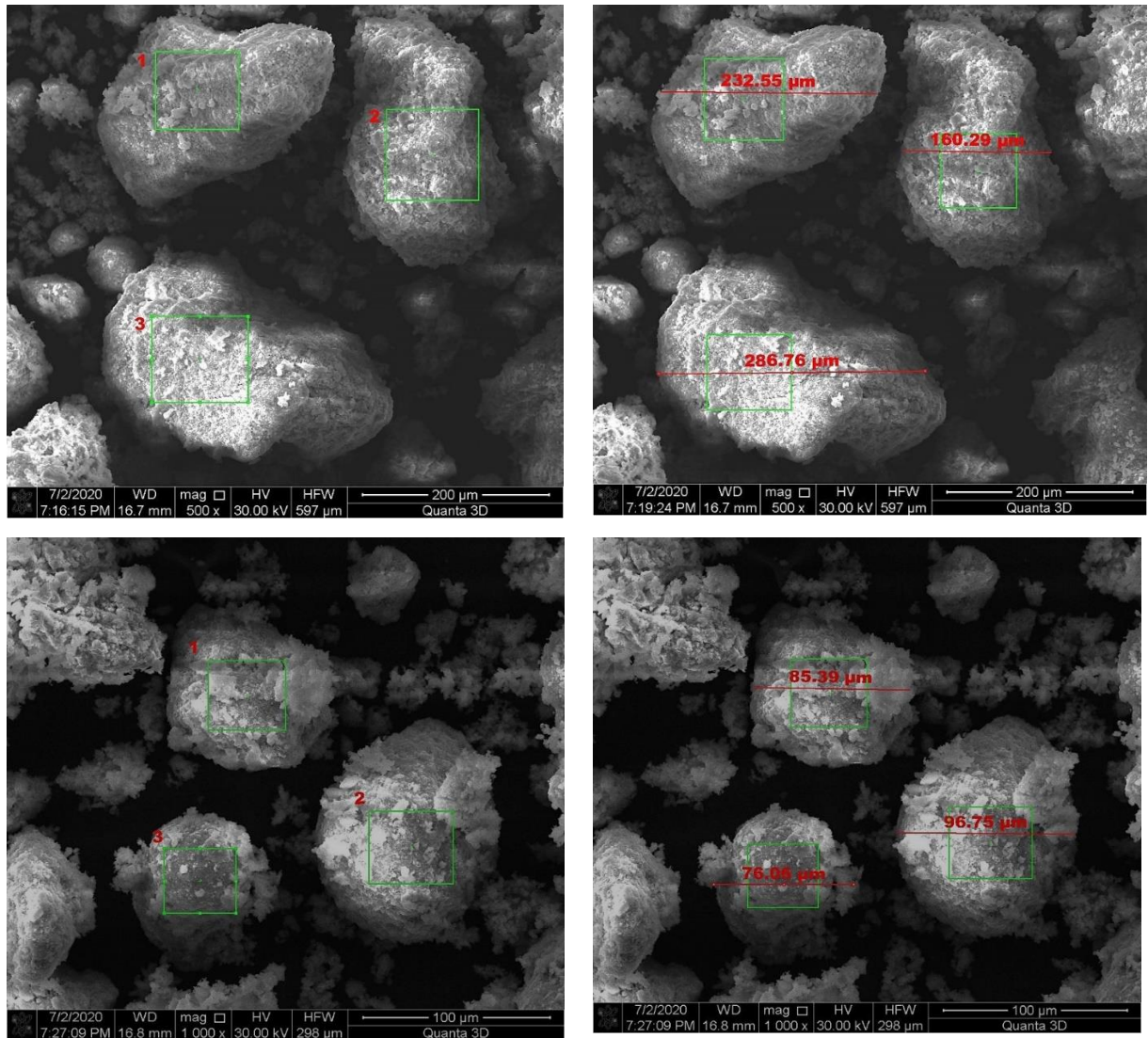


Рисунок 6.13 – Участки, на которых определяли химический состав частиц аспирационной пыли

Известно, что аспирационная пыль электрофильтров вращающихся печей собрана из зон подсушки, кальцинирования и экзотермических реакций, поэтому основная ее масса состоит из смеси обожжённой глины и неразложившегося известняка, это и подтверждается химическим составом, где на долю оксида кальция приходится 60%, оксида кремния до 15% и оксида углерода 10% массы.

Минеральный порошок из горной породы осадочного происхождения – кремнистый мергель, подвергнутого предварительному тонкому измельчению в роликовой мельнице в течение 30 минут,  $S_{уд} = 526 \text{ м}^2/\text{кг}$ , представлен частицами мелких фракций. При больших увеличениях удается обнаружить на поверхности частицы среднего размера, которых достигает до 100 мкм, и включения размерами менее 10 мкм (рисунок 6.14), они образовались по причине механического разрушения.

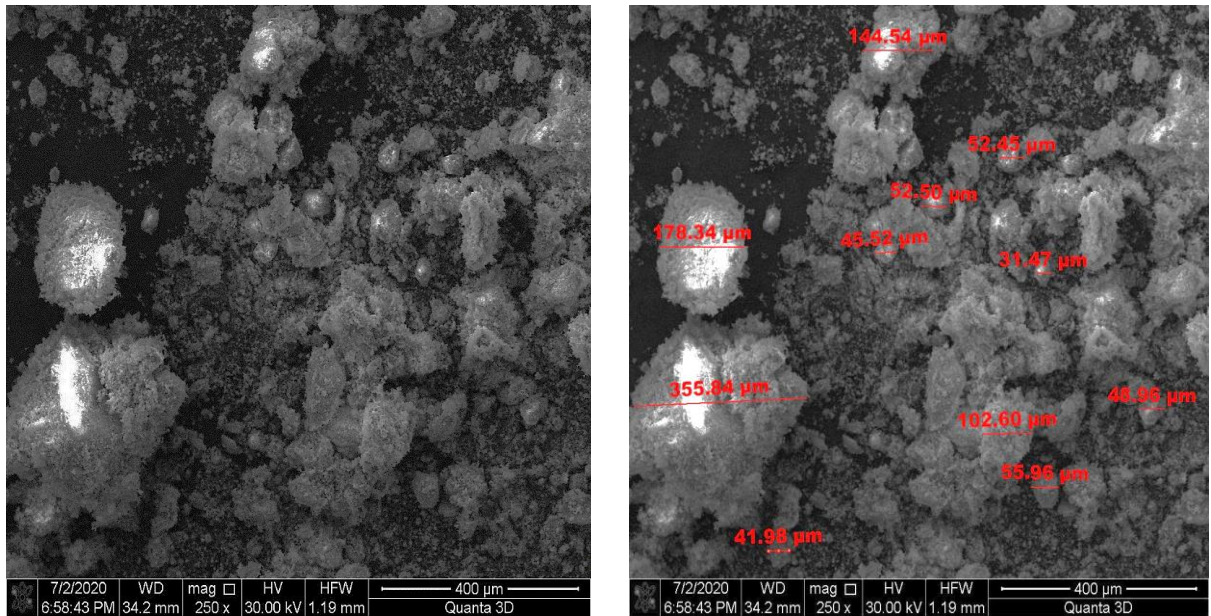


Рисунок 6.14 – Микрофотографии частиц измельчённого мергеля при различных увеличениях

Измельченный мергель подвергли термической обработке, обжиг производили при 700 °С в течении 2,5 часов. В результате обжига удаляется связанная вода. Частицы не имеют явно выраженную огранку, и в основном размытые границы твердой фазой (рисунок 6.15). Анализ исследований показал множество мелких частиц и их агрегатов, которые имеют в основном рваные, плохо обозначенные границы. Обнаружены отдельные участки твердой фазы, состоящие из частиц различных форм, где форму и размерность частиц трудно определить.

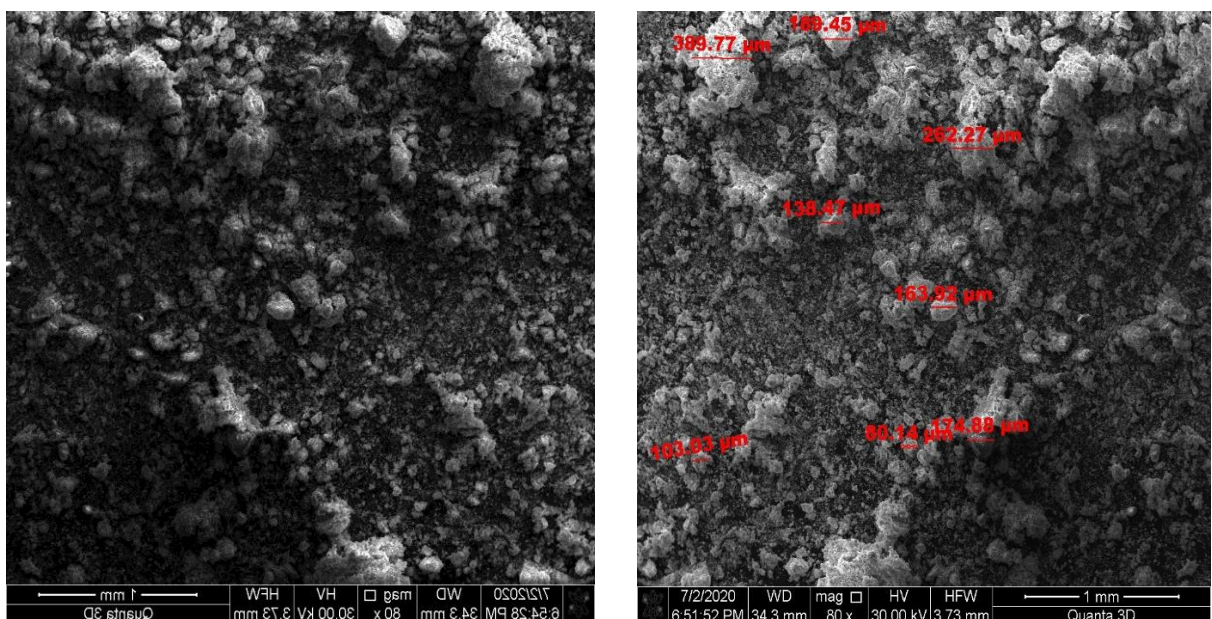


Рисунок 6.15 – Микрофотографии термоактивированного мергеля



Распределение подобных частиц по размерам определяли на анализаторе субмикронных частиц HORIBA (Япония), методом динамического рассеяния света. Принцип действия анализаторов основан на регистрации под разными углами оптического излучения, рассеянного частицами в кювете. В полимерную ампулу с крышкой объёмом 50 мл, внесли 0,5г измельченного мергеля. Далее в эту ампулу добавляли дистиллированную воду, получая суспензию с концентрацией мергеля 1% веса. Полученную суспензию, встряхивали в течении 2 минут и определяли размеры частиц на приборе Horiba. График распределения частиц по размерам показан на рисунке 6.16.

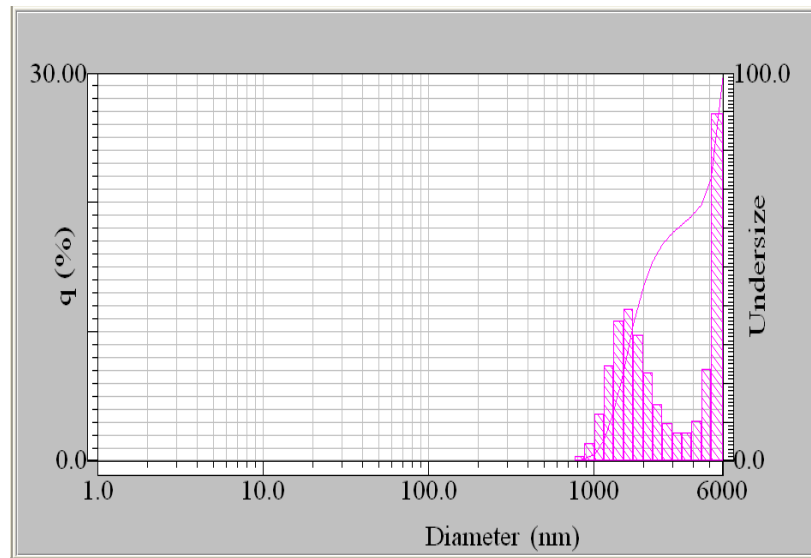


Рисунок 6.16 – График распределения частиц мергеля по размерам

После обработки сигнала производится расчет спектра частотного распределения, позволяющего произвести определение размеров частиц и функции распределения частиц по размерам анализируемого образца. Содержание частиц в процентах показано на рисунке 6.17.

Результаты дисперсионного состава установили, что измельченный мергель, подвергнутый термической обработке, имеет размеры частиц следующего диапазона: 1 мкм = 0,3%; 2 мкм = 9,7 %; 3 мкм = 2,8 %; 4 мкм = 2,1 % 5 мкм = 7,1 %; 6 мкм = 26 %. Участки определения и исследования химического состава термически обработанного мергеля представлены на рисунке 6.18 и в таблице 6.8.

Концентрация этих элементов практически одинаковая на всех участках, и дает основание утверждать, что исследуемый образец имеет типовой химический состав характерный для мергеля, а концентрации основных оксидов доминируют с небольшими отклонениями.

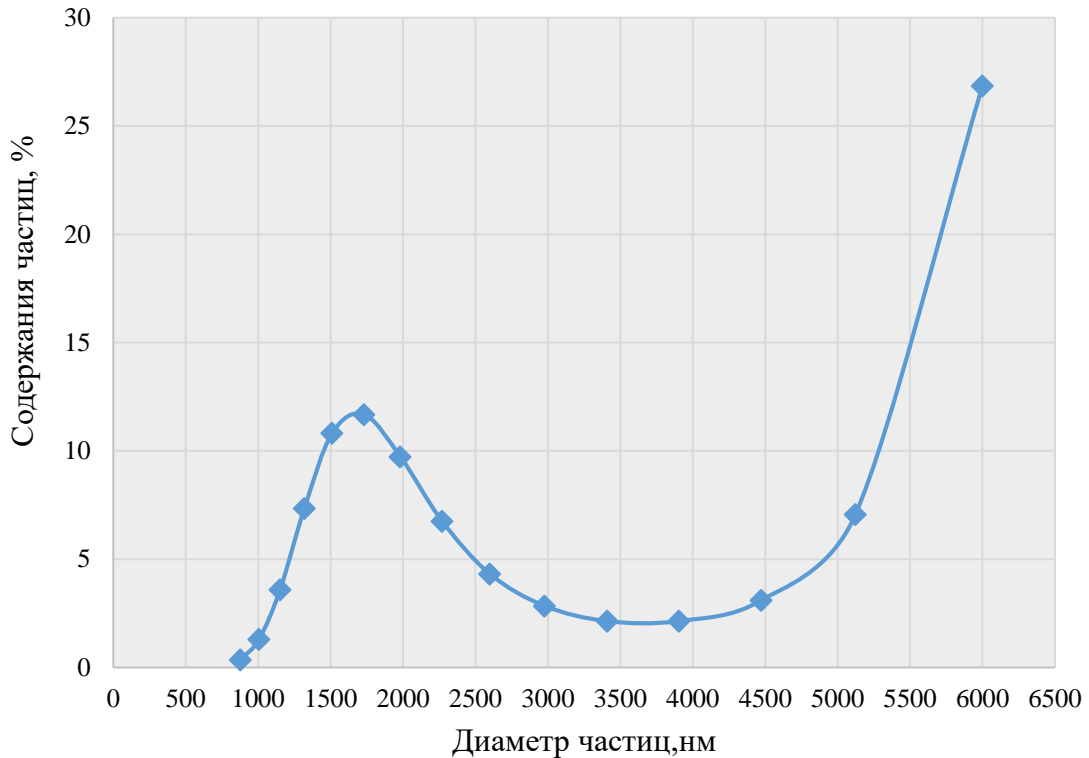


Рисунок 6.17 – График зависимости размера частиц от процентного содержания частиц

Исследованные реакционные порошки методом электронной микроскопии показали, что гранулометрия достаточно обширна, зерна клинкерной и аспирационной пыли имеют в преобладании средний размер частиц 23,4 – 75,6 мкм, но наблюдается присутствие и более грубых фракций до 193 – 253 мкм. Порошок термоактивированного при 700 °С мергеля является продуктом механической активации и гранулометрия частиц более дисперсная, средний размер частиц 13 – 23 мкм, при этом 30% пробы имеет размер 1 – 6 мкм.

Таблица 6.8 – Химический состав частиц термоактивированного мергеля, %

Оксиды	Частицы > 200 мкм	Частицы < 100 мкм
CO <sub>2</sub>	16,37	16,99
MgO	0,4	0,25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,04	2,23
SiO <sub>2</sub>	12,5	12,29
K <sub>2</sub> O	0,48	0,38
CaO	65,9	66,61
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,3	1,16

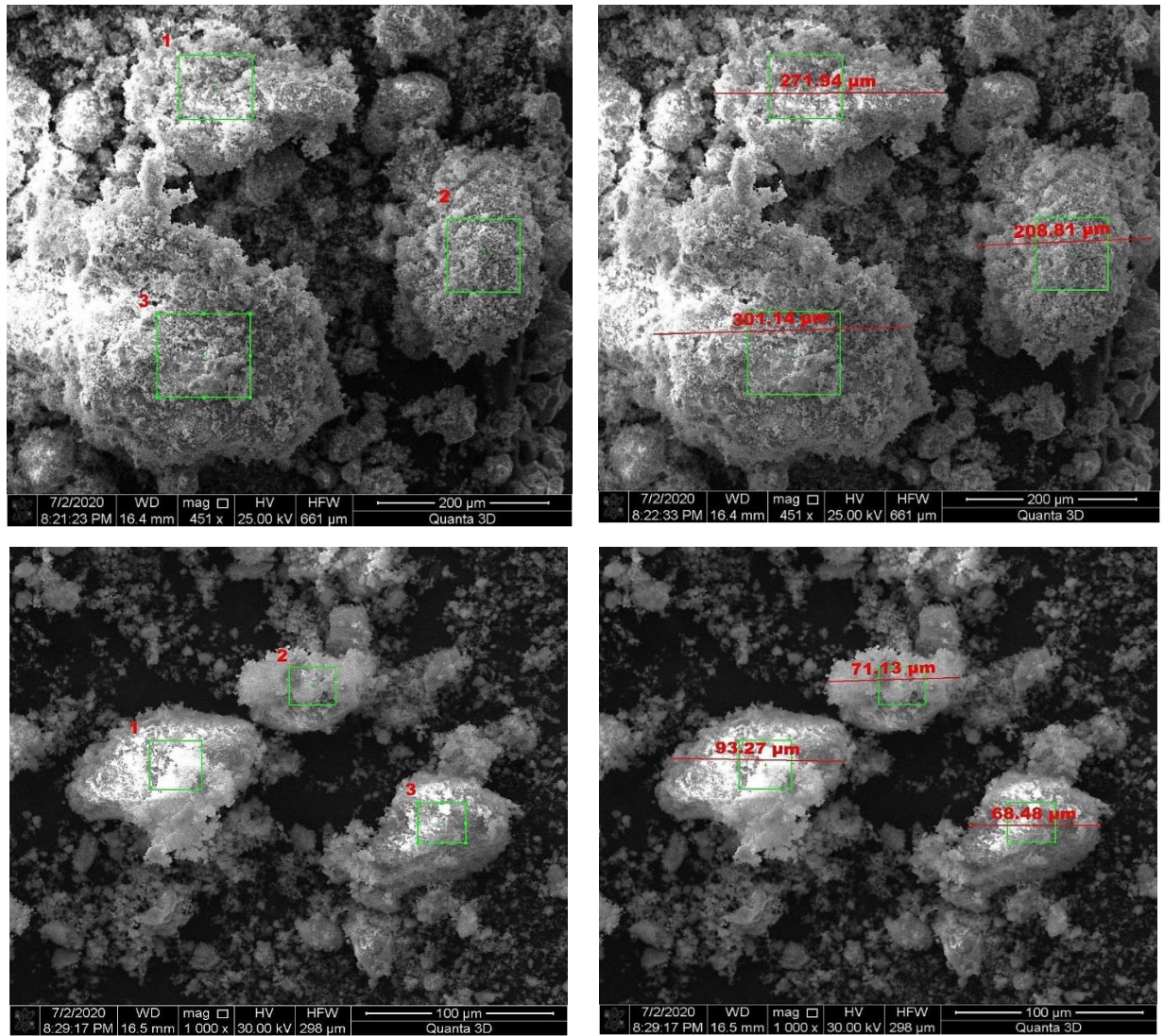


Рисунок 6.18 – Участки частиц термоактивированного мергеля на которых определяли химический состав

При сопоставлении значений средних размеров частиц реакционных порошков, можно отметить, что аспирационная и клинкерная пыли имеют более 30% частиц размером 200 – 300 мкм, 50% частиц обладают размером в диапазоне 100 – 200 мкм и 20% частиц имеют размер < 100 мкм. Микрофотографии подтверждают, что микрочастицы размером 5 – 20 мкм покрывают агрегаты более крупных размеров, и именно они обеспечивают запас активности в вяжущей связке и ускоряют формирование структуры в начальные сроки нормально-влажностного твердения. Распределение частиц реакционного порошков равномерное, небольшое преобладание более крупных частиц компенсируется введением минеральных тонкомолотых порошков с размером частиц менее 5 мкм, что приводит к снижению пустот в цементном камне.

Измерение размера частиц дисперсных реакционных порошков и их гранулометрический анализ дополнительно исследовались методом анализа

отражения сфокусированного луча на лазерном анализаторе размера частиц Lasentec D600L с системой лазерной видеомикроскопии V819 (диапазон измерения размера частиц 500 нм–1000 мкм). В качестве дисперсионной среды для проведения анализа была использована вода. Анализ выполнялся при постоянном перемешивании. Результаты гранулометрического анализа исследуемых порошков представлены в таблице 6.9 и на рисунках 6.19 – 6.21.

Таблица 6.9 – Результаты гранулометрического анализа исследуемых порошков

Образец	Содержание частиц в размерном диапазоне (мкм), %							
	<1	1...5	5...10	10...50	50...250	250...500	500...1000	>1000
Мергель	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

Исследована форма частиц образцов реакционного дисперсного материала. Условия проведения анализа: температура  $23,3 \pm 0,3$  °С; продолжительность измерения 30 минут, измерение через каждые 10 секунд, количество измерений для одного анализа 180. Результаты исследований показаны на рисунках 6.22 –6.24.

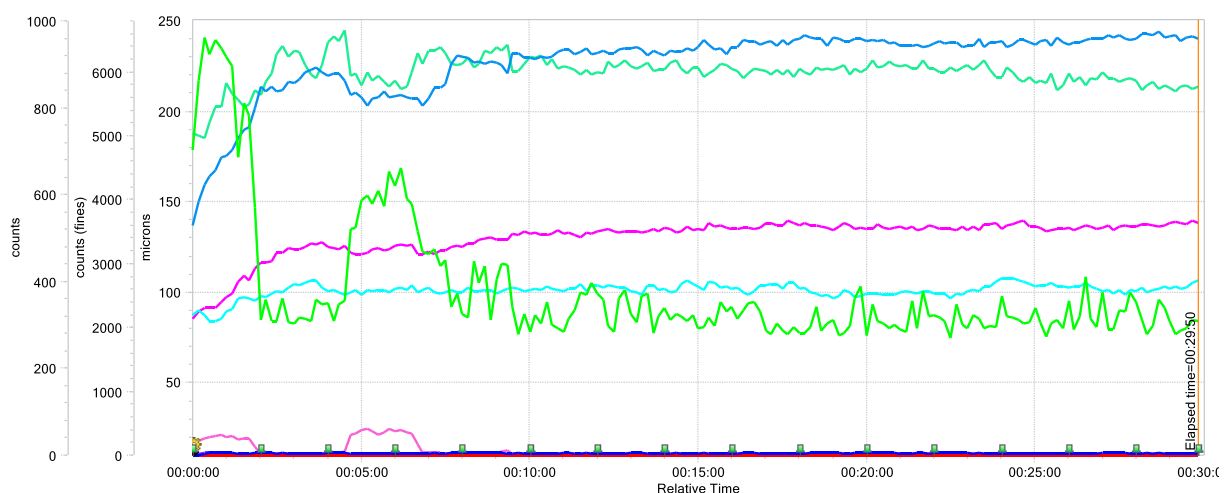


Рисунок 6.19 – Зависимость размеров и количества частиц от времени измерения для образца термоактивированного мергеля



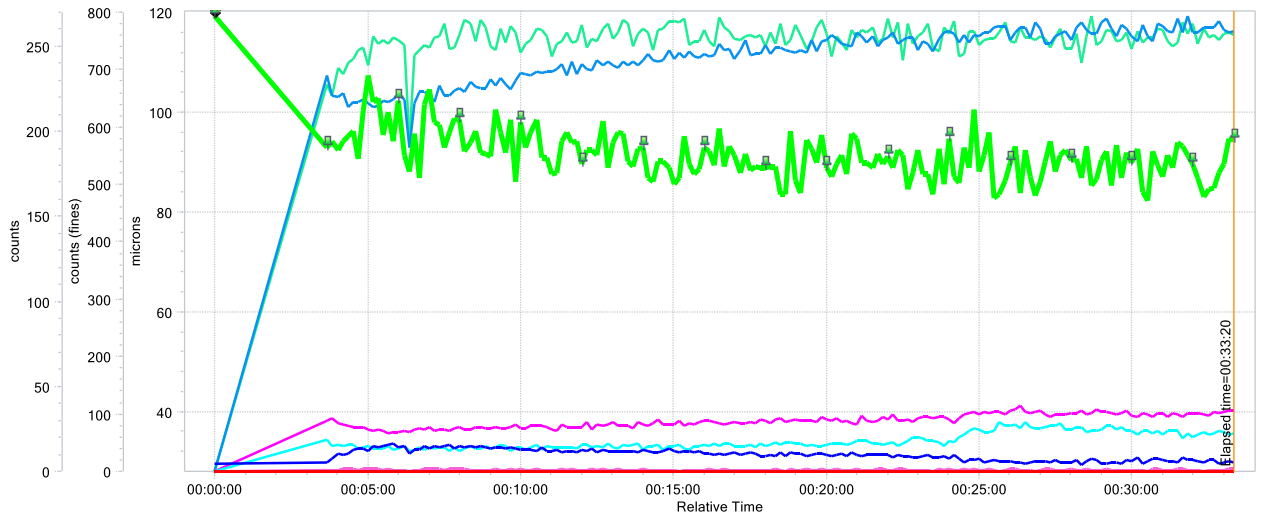


Рисунок 6.20 – Зависимость размеров и количества частиц от времени измерения для образца клинкерной пыли

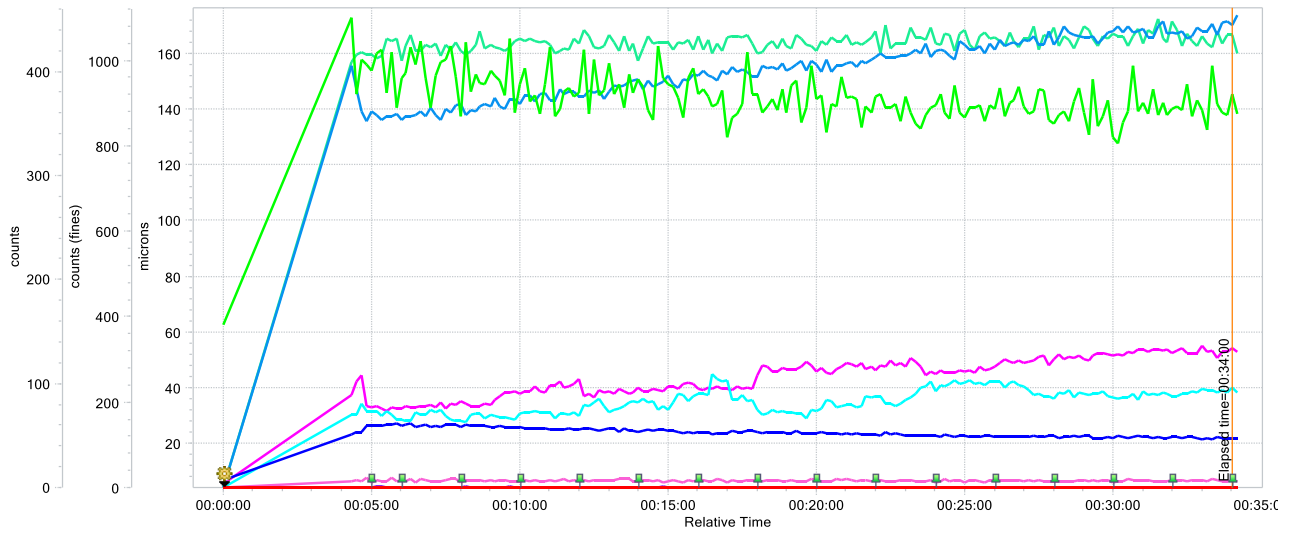
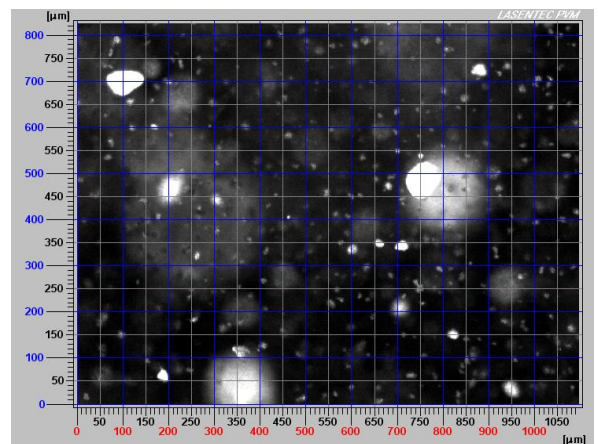
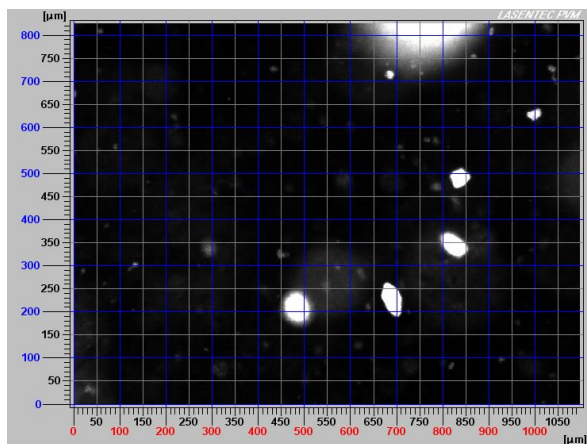


Рисунок 6.21 – Зависимость размеров и количества частиц от времени измерения для образца аспирационной пыли



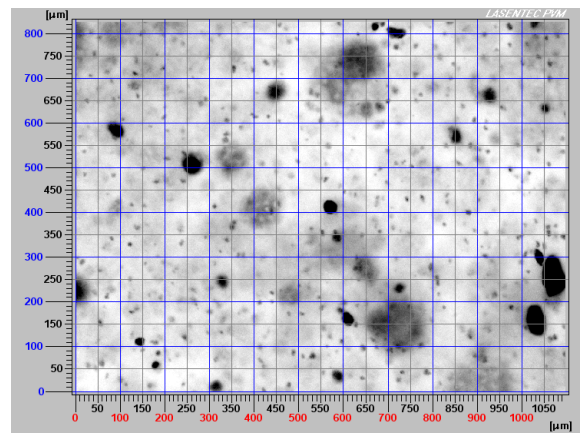
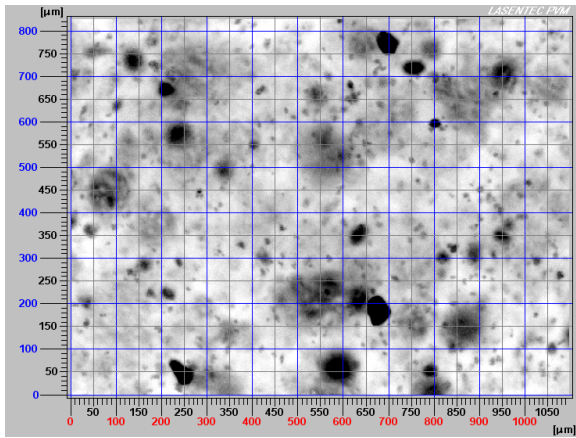


Рисунок 6.22 – Форма частиц термоактивированного мергеля

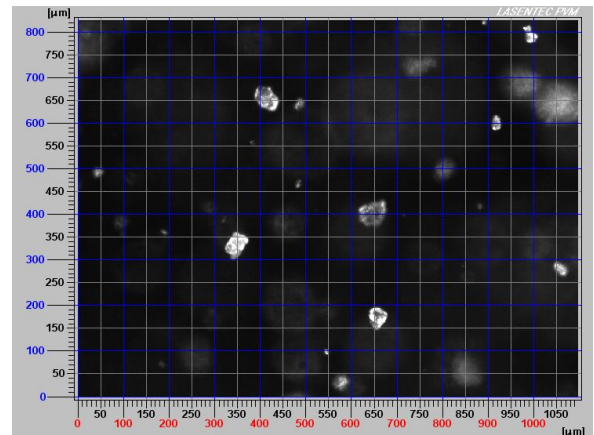
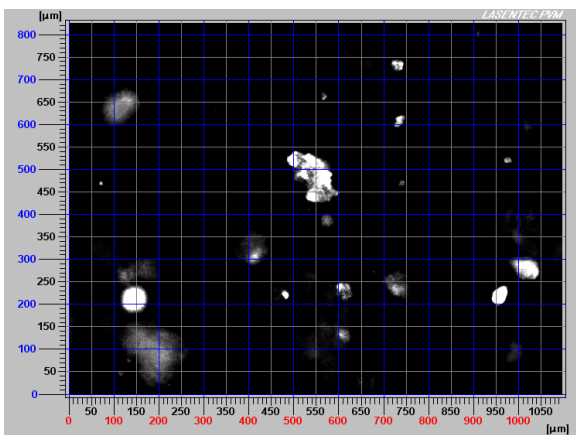
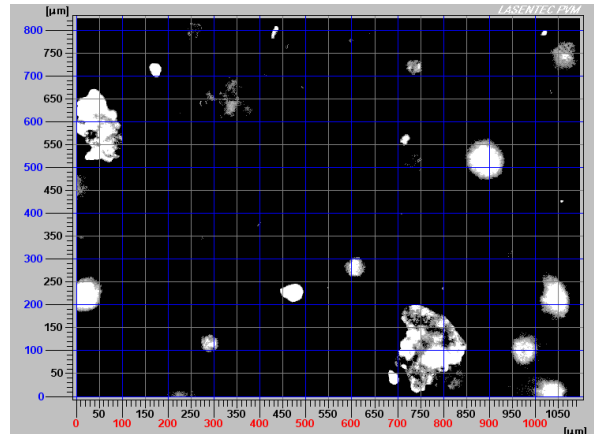
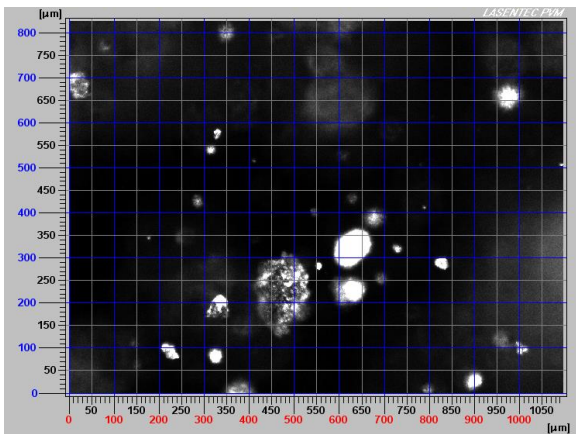
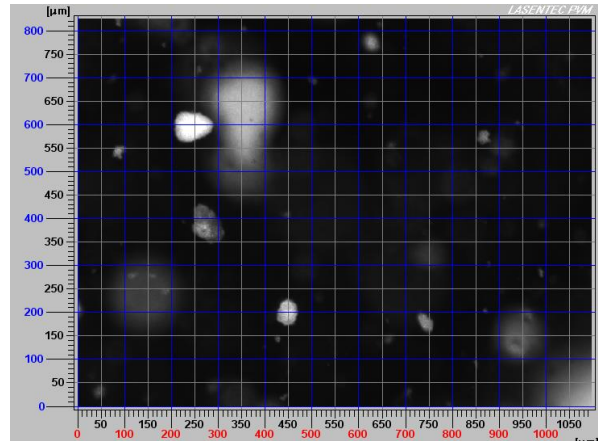
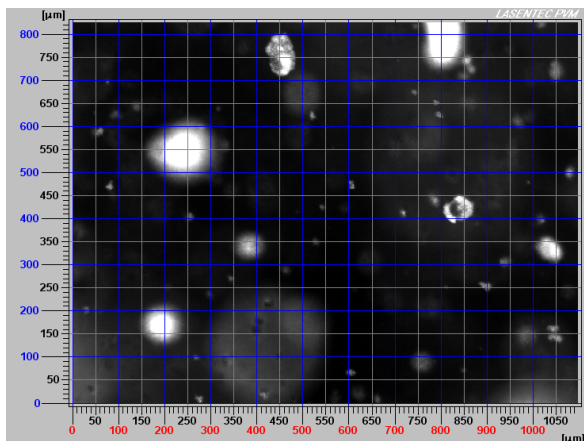


Рисунок 6.23 – Форма частиц клинкерной пыли



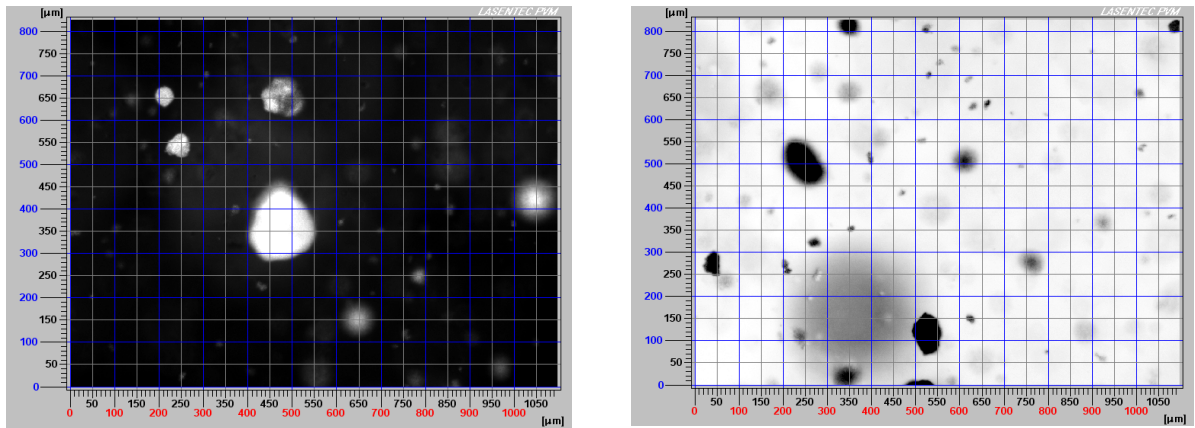


Рисунок 6.24 – Форма частиц аспирационной пыли

Определен размер частиц, установлено гранулометрическое распределение и исследована форма частиц в образцах дисперсного материала. Гранулометрический анализ размера частиц показал, что свойства дисперсных систем не изменяются с течением времени. Исключение составляет начальный период времени, который составляет в среднем 5 минут и характеризуется стабилизацией дисперсной системы. Данный временной промежуток в расчетах не учитывается. Во всех пробах дисперсного материала преобладают частицы в размерном диапазоне 10...50 мкм. Исследование формы частиц показало, что во всех образцах встречаются частицы, характеризующиеся неправильной геометрической формой (угловая и зернистая) и средней степенью сферичности и округлости.

Таким образом, реакционные порошки вяжущей связки отличаются обширной гранулометрией и введение минеральных порошков более высокой дисперсности с размером мелкой фракции до 10 мкм, позволит создавать плотную упаковку, к тому же алюмосиликатная природа добавки, благоприятно отразится на прочности и долговечности строительных композитов.

## **6.2 Разработка ускоренной методики проектирования композитов на бесклинкерных вяжущих щелочной активации**

Проектирование бесклинкерных вяжущих щелочной активации и бетонов на их основе отличается от подбора состава бетонных и растворных композитов на традиционном минеральном вяжущем, так как особенностью предлагаемых технологий является затворитель, который и выполняет функции основного вяжущего материала. Ранее установлено, что реакционноспособный минеральный порошок при затворении водой, вступает во взаимодействие неохотно, и не дает ожидаемых результатов, а минеральные порошки вообще не реагируют с щелочным раствором без ускорителей твердения и при нормальных условиях среды. Поэтому

получение долговечных и прочных строительных композитов с использованием бесклинкерных вяжущих щелочной активации возможно только при правильном выборе щелочного затворителя. Рассматривая исследуемые системы  $R_2O:RO:R_2O_3:SiO_2$ , состоящие из щелочных, щелочно-земельных, амфотерных и кислотных оксидов, следует отметить, что гидравлические свойства увеличатся только с повышением основности щелочной среды затворения.

Ранее установленная закономерность  $2R_2O \cdot SiO_2 > R_2O \cdot SiO_2 > R_2O \cdot 2SiO_2 > R_2O \cdot 3SiO_2$  показывает, что возрастание силикатного модуля  $SiO_2 / R_2O > 3,5$  приводит к снижению гидравлическости строительных композитов, а увеличение плотности наоборот повышает.

В нашей стране выпускаемые промышленностью жидкостекольные связующие отвечают требованиям ГОСТ 13078–81. Стекло натриевое жидкое. Технические условия [23]. Силикатный модуль натриевого стекла находится в пределах от 2,0 до 3,5, плотность растворов изменяется от 1,3 до 1,6 г/см<sup>3</sup>, у калиевых стекол силикатный модуль 2,8–4,0 плотность от 1,25 до 1,45 г/см<sup>3</sup>.

Наиболее оптимальным является силикатный модуль равный  $n = 1,5$ , именно при этом показателе образуются активные вяжущие связки, тогда как товарная «силикат–глыба» имеет  $n = 2,8 - 3,15$ , а для определения и корректировки этого показателя необходимо проводить длительные исследования, что затруднительно в производственных условиях.

Существуют методики [382, 383], позволяющие провести расчет и корректировку силикатного модуля в короткие сроки, основанные на определении процентного количества  $R_2O$ , и после этого по тарировочным номограммам подбирается силикатный модуль.

В рамках проводимых исследований с использованием растрового электронного микроскопа Quanta 3D 200 i с системой энергодисперсионного микроанализа Genesis System (EDAX) изучались различные силикат натриевые связующие по результатам выстроена тарировочная номограмма (рисунок 6.25), которая позволяет находить силикатный модуль в зависимости от щелочи NaOH в растворе.

По данной номограмме можно корректировать силикатный модуль до заданных значений добавлением гидроксида натрия. К тому же по предлагаемой номограмме возможно корректировать силикатный модуль, добавлением или снижением процентного содержания щелочи, при условии, что истинные плотности жидкого стекла и щелочи NaOH.

Требуемое количество щелочного раствора NaOH для разбавления жидкого стекла можно определить по формуле:



$$N_{\text{тр}} = \frac{N}{d} C, \quad (6.1)$$

где  $N_{\text{тр}}$  – количество водного NaOH, л;

$N$  – количество водного раствора NaOH, %;

$d$  – содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  в пересчете на сухое вещество, %;

$C$  – расход жидкого натриевого стекла, л.

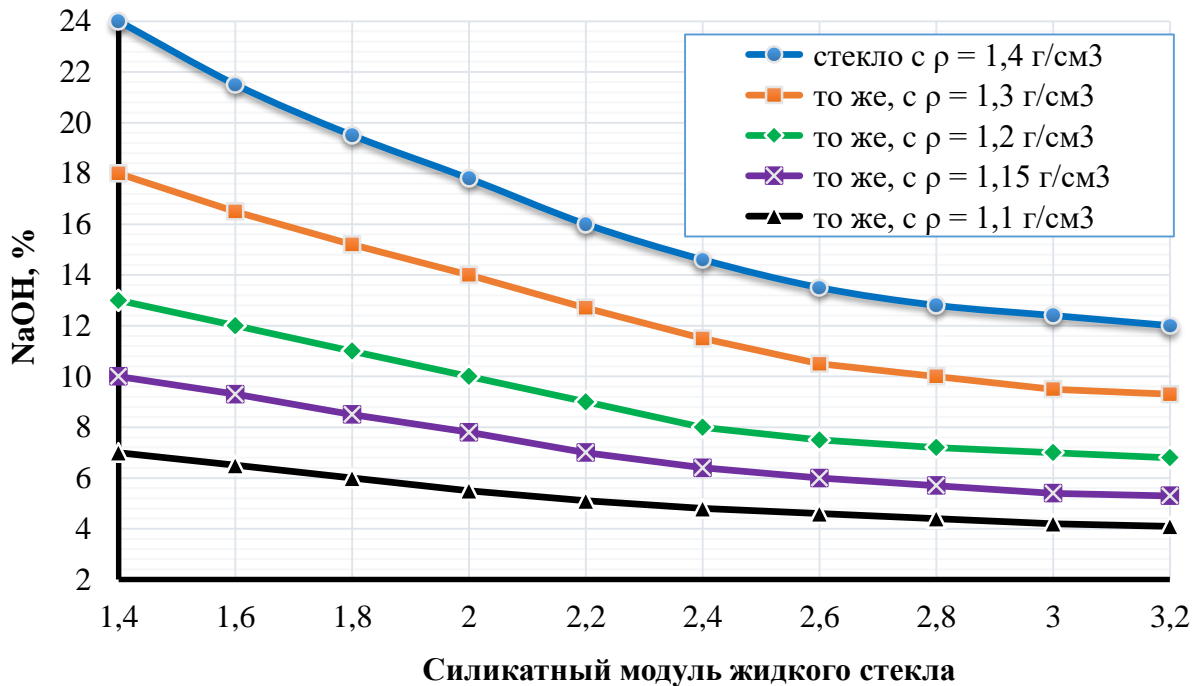


Рисунок 6.25 – Содержание щелочи в жидкостекольном связующем

При проектировании вяжущих систем щелочного затворения и композитов на их основе необходимо установить связь между прочностью, расходом щелочного затворителя, в пересчете на  $\text{Na}_2\text{O}$ , отношением щелочной раствор к минеральному порошку, все это в целом позволит определить оптимальные рецептуры для получения конструктивных элементов зданий и сооружений.

Расход жидкого натриевого стекла в пересчете на сухое вещество (по отношению к минеральному порошку, %) можно определить по формуле:

$$C_{\text{сух}} = (\text{ЩР/РК}) \cdot k_1, \quad (6.2)$$

где ЩР/РК – отношение щелочного раствора к реакционному минеральному порошку;

$k_1$  – количество «силикат-глыбы» в связующем, %.

Отношение щелочного раствора к реакционному минеральному порошку предлагается определить по формуле:

$$\text{ЩР/РК} = \frac{C \cdot \rho}{\text{РК}}, \quad (6.3)$$

где  $C$  – расход жидкого натриевого стекла, л;  
 $\rho$  – истинная плотность жидкого натриевого стекла,  $\text{кг/м}^3$ ;  
 $PK$  – расход реакционного минерального порошка, кг.

Для определения расхода жидкого натриевого стекла в пересчете на сухое вещество был проведен эксперимент, с использованием смеси из термоактивированного мергеля при температуре  $700\text{ }^\circ\text{C}$  и монофракционного стандартного Вольского песка (1:3), затворенных водными растворами натриевого жидкого силикатного стекла различной плотности. Приготовление образцов и испытание проводилось согласно ГОСТ 310.4 – 81 Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии [384]. После распалубки образцы были помещены в пропарочную камеру для осуществления тепловлажностной обработки по режиму: 3+7+2 часа при температуре изотермического выдерживания  $90\text{ }^\circ\text{C}$ . Испытание образцов–балочек размером  $40\times 40\times 160$  мм проводили на разрывной машине для статических испытаний Р–100 в 28 суточном возрасте, результаты испытаний приведены в таблице 6.10.

Таблица 6.10 – Физико–механические свойства образцов БВЩА

№ состава	Удельная поверхность мергеля $700\text{ }^\circ\text{C}$ , $\text{кг/м}^3$	Плотность жидкого натриевого стекла, $\text{кг/м}^3$	Прочность на сжатие в возрасте 28 сут., МПа	
			сжатие	изгиб
1	520	1000	10,2	2,2
2	520	1150	24,0	3,1
3	520	1250	26,3	3,4
4	520	1450	38,7	4,6
5	520	1500	28,6	3,7

Полученные данные дают представление о зависимости прочностных характеристик от плотности жидкого стекла, в составе №1 затворителем является вода с минимальной плотностью и соответственно и прочность минимальная  $10,2$  МПа. При затворении щелочным раствором плотностью  $1150\text{ кг/м}^3$  прочность на сжатие составила  $24,0$  МПа, а при увеличении последовательно до плотности  $1450\text{ кг/м}^3$  прочность достигла максимальных значений по прочности на сжатие, а дальнейшем повышении плотности прочность на сжатие и на изгиб начинает снижаться до  $28,6$  МПа и  $3,7$  МПа соответственно и связано это с увеличением доли сухого вещества в щелочном растворе.

Для обоснования полученных результатов, необходимо найти взаимосвязь с количеством сухого вещества в водном растворе жидкого натриевого стекла, по предлагаемой методике. На рисунке 6.26 показано количество сухого вещества в пересчете к процентному отношению минерального порошка.

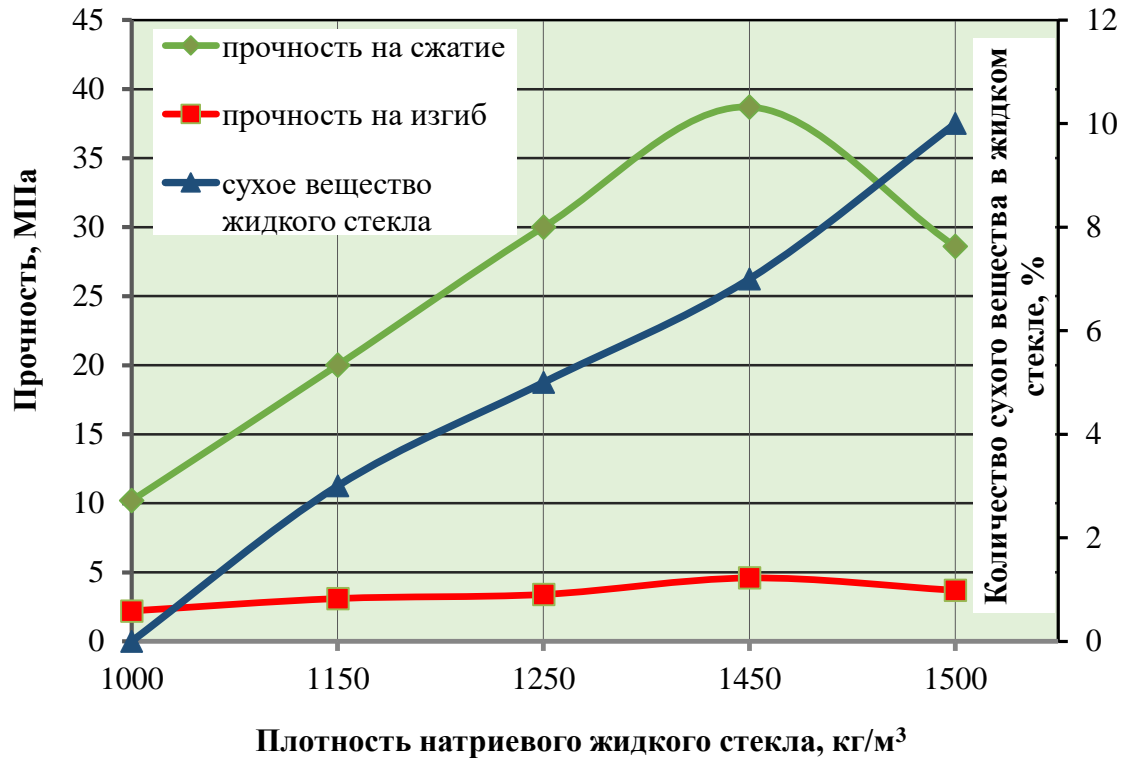


Рисунок 6.26 – График зависимости прочности показателей ББЦА от плотности натриевого жидкого стекла

С увеличением плотности жидкого натриевого стекла количество сухого вещества растет, так при плотности: 1150 кг/м<sup>3</sup> – 3 %, 1250 кг/м<sup>3</sup> – 5 %, 1450 кг/м<sup>3</sup> – 7 %, 1500 кг/м<sup>3</sup> – 10 %. Следовательно, варьируя количеством сухого вещества в жидком стекле, можно регулировать плотность и силикатный модуль щелочного раствора.

При подборе состава строительных композитов на основе бесклнкерных вяжущих щелочного затворения еще одним фактором, оказывающим влияние на свойства, является влажность заполнителей, так как каждый процент влаги на поверхности песка и щебня в последствии приведет к изменениям плотности щелочного раствора, увеличению отношения жидкое стекло / минеральный порошок, что отрицательно отразится на прочностных показателях. Поэтому при расчете расхода щелочного затворителя определенной плотности предлагается применять рекомендуемый щелочной

раствор с плотностью 1400 кг/м<sup>3</sup> и расход его можно определить по формуле:

$$C_p = C_T \cdot k, \quad (6.4)$$

где  $C_p$  – рекомендуемый расход щелочного раствора плотностью 1400 кг/м<sup>3</sup>;

$C_T$  – расход по расчету щелочного раствора требуемой плотности, кг/м<sup>3</sup>;

$k$  – поправочный коэффициент для щелочных растворов различной плотности (таблица 6.11).

Таблица 6.11 – Показатели коэффициента  $k$

$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	1100	1150	1200	1250	1300
$k$	0,228	0,340	0,466	0,588	0,721

Для определения количества воды, нужного для корректировки щелочного раствора требуемой плотности из рекомендуемого щелочного раствора с плотностью 1400 кг/м<sup>3</sup>, можно использовать формулу:

$$V = C_T (1 - k) - V_3, \quad (6.5)$$

где  $V_3$  – количество влаги по поверхности заполнителей.

$$V_3 = m_{п} \cdot W_{п} \quad (6.6)$$

$$V_3 = m_{щ} \cdot W_{щ}, \quad (6.7)$$

где  $m_{п}$  и  $m_{щ}$  – масса естественной влажности заполнителя, соответственно песка и щебня, кг;

$W_{п}$  и  $W_{щ}$  – влажность заполнителя, соответственно песка и щебня, %.

На производстве в основном сталкиваешься с проблемой использования влажного заполнителя, поэтому во избежание снижения расчетной плотности щелочного раствора целесообразней применять плотность 1400 кг/м<sup>3</sup>, что позволит сэкономить на технологическом оборудовании для хранения затворителей и процесс изготовления строительных композитов станет менее затратным.

Последовательность подбора составляющих бетонной смеси на основе бесклинкерного вяжущего щелочного затворения;

1. Расход минерального порошка (РК), отношение щелочного раствора к минеральному порошку (ЩР/РК) – исходные параметры.

2. Определяем коэффициент выхода бетона  $\beta$ :

$$\beta = \frac{РК \left(1 + \frac{ЩР}{РК}\right)}{\rho V}, \quad (6.8)$$

где  $\rho$  – насыпная плотность минерального порошка, кг/м<sup>3</sup>;

$V$  – объем бетона, м<sup>3</sup>.



3. Определяем коэффициент  $\alpha$ :

$$\alpha = b \cdot (m - 1) + 1, \quad (6.9)$$

где  $m$  – коэффициент пустотности крупного заполнителя;

$b$  – коэффициент раздвижки зерен щебня.

4. Определяем коэффициент  $\alpha_1$ :

$$\alpha_1 = \frac{\beta}{\alpha}, \quad (6.10)$$

5. Определяем коэффициент  $b_1$ :

$$b_1 = (\alpha_1 - 1) / (m_1 - 1), \quad (6.11)$$

где  $m_1$  – коэффициент пустотности мелкого заполнителя.

6. Определяем расход крупного заполнителя, кг:

$$P_{\text{щ}} = V \cdot b \cdot \rho_{\text{щ}}, \quad (6.12)$$

где  $\rho_{\text{щ}}$  – насыпная плотность крупного заполнителя, кг/м<sup>3</sup>;

7. Определяем расход мелкого заполнителя, кг:

$$P_{\text{п}} = V \cdot b_1 \cdot \alpha \cdot \rho_{\text{п}}, \quad (6.13)$$

где  $\rho_{\text{п}}$  – насыпная плотность мелкого заполнителя, кг/м<sup>3</sup>;

8. Определяем расход щелочного раствора:

$$C_{\text{р}} = \Pi \cdot (\text{ЩР/ПК}) / \rho_{\text{щр}}, \quad (6.14)$$

где  $\rho_{\text{щр}}$  – плотность щелочного раствора.

9. Определение отношения щелочной раствор / реакционный минеральный порошок, при заданном количестве сухого вещества (к % содержанию минерального порошка) и силикат–глыбы в растворе:

$$\text{ЩР/ПК} = C_{\text{сух}} / k_1, \quad (6.15)$$

Разработанная ускоренная методика определения рецептуры тяжелого бетона с использованием бесклинкерного вяжущего щелочной активации позволяет выявить взаимосвязь прочностных показателей бетона от расхода щелочного затворителя, отношения щелочной раствор к минеральному порошку и содержания минерального порошка. Установлено, что прочность композитов будет расти с увеличением сухого вещества в щелочном растворе (в % содержании к минеральному порошку), при этом влажность заполнителя также влияет на плотность щелочного затворителя и активность системы.

### **6.3 Изучение влияния концентрации компонентов «активный порошок – минеральный порошок – щелочной раствор» на свойства цементного камня щелочной активации**

Проведенные ранее исследования подтвердили реакционную активность минеральных порошков: мергеля термообработанного при температуре 700 °С, аспирационной и клинкерной пыли. Но и тонкодисперсные минеральные порошки из известняка, песчаника, кварцевых и барханных песков при

активации щелочным раствором и введении в смесь кремнефтористого натрия также способны схватываться, твердеть и наращивать прочность. Для получения многокомпонентных вяжущих систем «активный порошок – минеральный порошок – щелочной раствор» использовались все исследуемые минеральные порошки, а для выявления эффективной рецептуры данных связок, необходимо найти оптимальную концентрацию ее компонентов.

В работах [135 – 138] установлено, что использование эффузивных и интрузивных горных пород, природных и искусственных цеолитов, глиежей, трепела, портландцементного клинкера, микрокремнезема, бетонного лома, кирпичной и керамзитовой пыли позволит улучшать целый ряд свойств строительных композитов щелочного затворения. А в работе [135] автор доказал, что добавление кислых горных пород, типа перлита или липарита до 50 % с заменой доменного гранулированного шлака, содействовало повышению прочности бетонов щелочного затворения, морозостойкость увеличилась до 1000 циклов, возросла стойкость к воздействию агрессивных сред.

Для подтверждения выдвинутых гипотез были приготовлены вяжущие композиции, основную роль в которых будут играть мергель термообработанный при температуре 700 °С ( $S_{уд} = 526 \text{ м}^2/\text{кг}$ ), аспирационная и клинкерная пыли, а в качестве наполнителя использовали тонкодисперсные минеральные порошки из известняка, вулканического туфа, песчаника, кварцевых и барханных песков. Выявление оптимальной концентрации компонентов многокомпонентных наполненных систем является важной задачей, так как микронаполнители позволяют продлить сроки схватывания, снизить потребность в щелочном растворе и улучшить свойства вяжущей связки в целом. Объемы клинкерной пыли в сравнении с аспирационной незначительны, к тому же ее возвращают обратно в технологический цикл, так как существенного вреда она этим не принесет, поэтому в ходе проведения эксперимента было решено использовать ее как добавку в небольшом количестве, для регулирования сроков схватывания.

Рецептуры разработанных композиций и свойства полученных многокомпонентных систем с использованием исследуемых тонкодисперсных порошков 20 минутного помола в вибрационной шаровой мельнице, активированных натриевым жидким стеклом с силикатным модулем 2,8 и плотностью 1420 кг/м<sup>3</sup> приводятся в таблицах 6.12, 6.13. Содержание добавки минеральных порошков в данных композициях составило 20 и 40 %, клинкерная пыль добавлялась во всех вяжущих связках при дозировке 15 %.

Полученные результаты показывали, что введение в вяжущую систему минеральных порошков, в различных дозировках (20 и 40%), позволяет варьировать свойствами щелочного цементного теста, потребность в

щелочном растворе и сроки схватывания композиции изменяются в зависимости увеличения количества добавки, но минералогический состав их занимает определённое значение.

Таблица 6.12– Рецептуры и свойства многокомпонентных наполненных систем «аспирационная пыль – минеральный порошок –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ »

№ состава	Минеральный порошок	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /к г	НГЦТ, %	Сроки схватывания, час–мин	НГЦТ, %	Сроки схватывания, час–мин		
							содержание минерального порошка	
							20 %	40 %
1	Кварцевый песок	325	56,1	<u>01–02</u> 01–51	52,0	<u>02–49</u> 03–44		
2	Песчаник	367	64,2	<u>00–59</u> 01–52	60,1	<u>02–57</u> 03–47		
3	Известняк	450	61,3	<u>01–07</u> 01–52	57,0	<u>02–59</u> 03–54		
4	Вулканический туф	350	70,2	<u>00–42</u> 01–19	66,2	<u>02–28</u> 03–25		
5	Барханный песок	480	63,0	<u>00–58</u> 01–45	58,3	<u>02–46</u> 03–42		
6	Мергель	476	64,3	<u>00–35</u> 01–26	59,0	<u>02–26</u> 03–20		

Таблица 6.13 – Рецептуры и свойства многокомпонентных наполненных систем «мергель 700°С – минеральный порошок –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ »

№ состава	Минеральный порошок	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /кг	НГЦТ, %	Сроки схватывания, час–мин	НГЦТ, %	Сроки схватывания, час–мин		
							содержание минерального порошка	
							20 %	40 %
1	Кварцевый песок	325	48,0	<u>01–12</u> 02–06	44,2	<u>01–49</u> 03–22		
2	Песчаник	367	52,7	<u>01–16</u> 02–12	48,0	<u>01–57</u> 03–24		
3	Известняк	450	51,6	<u>01–28</u> 02–22	47,1	<u>02–00</u> 03–31		
4	Вулканический туф	350	56,8	<u>00–47</u> 01–49	52,3	<u>01–28</u> 03–10		
5	Барханный песок	480	52,0	<u>01–02</u> 02–01	48,1	<u>01–35</u> 03–15		
6	Мергель	476	52,8	<u>00–45</u> 01–46	48,0	<u>01–26</u> 03–05		

Аспирационная пыль при затворении жидким натриевым стеклом начинала схватываться через 16 минут, а термоактивированный мергель – 26 минут, в данных вяжущих связках если наблюдать со стороны изменения содержания минеральной добавки, можно увидеть удлинение сроков схватывания на 1–3 часа, объяснению этому, конечно же служит снижение концентрации активной составляющей вяжущей системы, да и сказывается присутствие клинкерной пыли в системе (15%). Потребность в щелочном растворе уменьшилась в сравнении с исходной смесью, а с увеличением содержания минерального порошка она соответственно снизилась, так как нормальная густота минеральных порошков значительно меньше реакционной составляющей системы, нельзя забывать, что они представлены слабообожжённым материалом.

Химический и минералогический составы минеральных порошков играют свою роль в процессах схватывания и твердения вяжущих связок, кварцевый порошок, содержащий повышенное количество кварца, трудно вступает в реакцию с щелочным раствором, поэтому эта добавка максимально замедляет схватывание системы. Минеральные порошки, имеющую некоторую долю алюмосиликатной составляющей, лучше проявляют вяжущие свойства. Мергель в естественном виде, вулканический туф, барханные пески можно считать наиболее перспективными добавками для улучшения свойств цементного теста, но безусловно, решающим фактором для оценки эффективности исследуемых систем будет активность вяжущих многокомпонентных связок.

Таким образом, наполнение вяжущей системы щелочного затворения на основе реакционноспособных компонентов из аспирационной, клинкерной пыли и термообработанного мергеля, минеральными тонкодисперсными порошками приводит к снижению концентрации активности связки, замедлению начала и конца схватывания, потребность в щелочном растворе уменьшается.

Для изучения влияния концентрации компонентов «активный порошок – минеральный порошок – щелочной раствор» на свойства цементного камня щелочной активации из исследуемых композиций многокомпонентных наполненных связок были приготовлены образцы балочки размером 2x2x10 см согласно рецептурам, указанным в таблицах 6.12, 6.13, в качестве мелкого заполнителя использовался монофракционный Вольский песок с модулем крупности 2,5. На вторые сутки после распалубки образцы помещались в течение 28 суток в сушильный шкаф при температуре 50 °С на 2 часа, так как температура является катализатором твердения и набора прочности цементного камня. Содержание добавки минеральных порошков в данных

композициях составило 20 и 40 %, клинкерная пыль добавлялась во всех вяжущих связках при дозировке 15 %.

На всей продолжительности эксплуатации зданий и сооружений материалы в конструкциях подвергаются воздействию самых разнообразных по характеру нагрузок, сжимающих, растягивающих, изгибающих и др. Временное сопротивление сжимающим и растягивающим при изгибе нагрузкам были исследованы в работе. Испытание образцов балочек нестандартных размеров проводили согласно ГОСТ 30744–2001 Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка, но учитывая факт, что прочность при изгибе является достаточно невысоким показателем даже образцов на портландцементном бетоне, исследования проводили в многокомпонентных системах «активный – минеральный порошок –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ », при 20% степени наполнения минеральной добавкой. Результаты испытаний приведены в виде кривых зависимости предела прочности при изгибе от возраста образцов цементного щелочного камня на рисунках 6.27, 6.28.

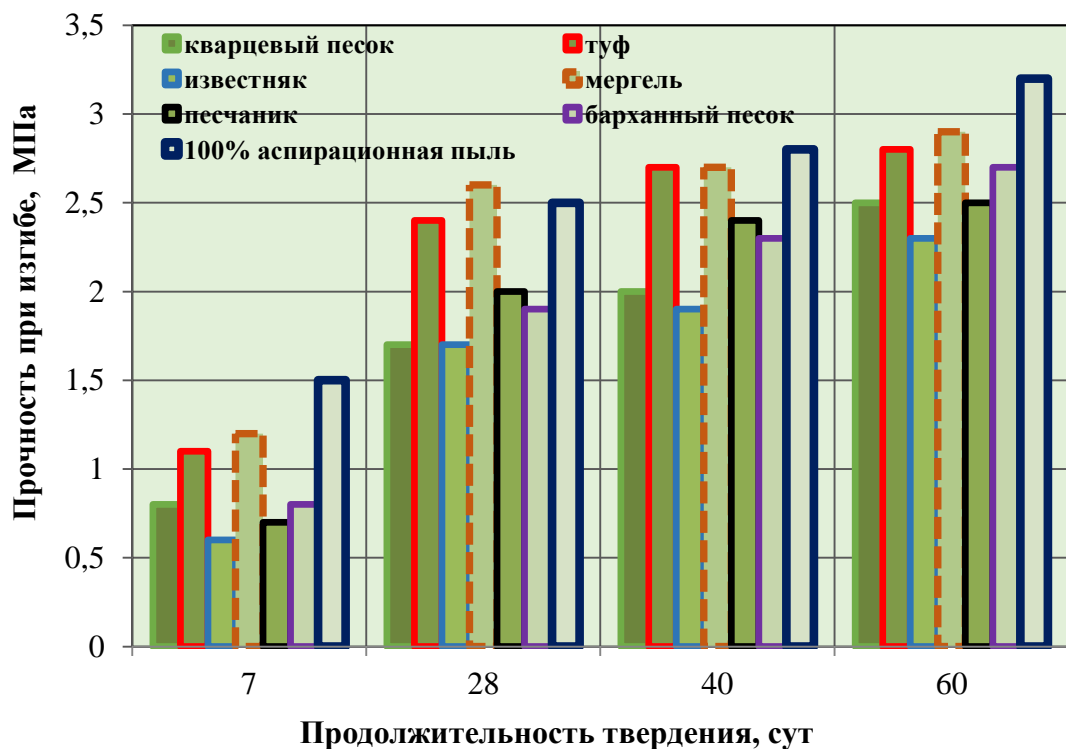


Рисунок 6.27– График зависимости предела прочности на изгиб от продолжительности твердения МНС «аспирационная пыль – минеральный порошок –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ », при содержании минерального порошка (МП) 20 %

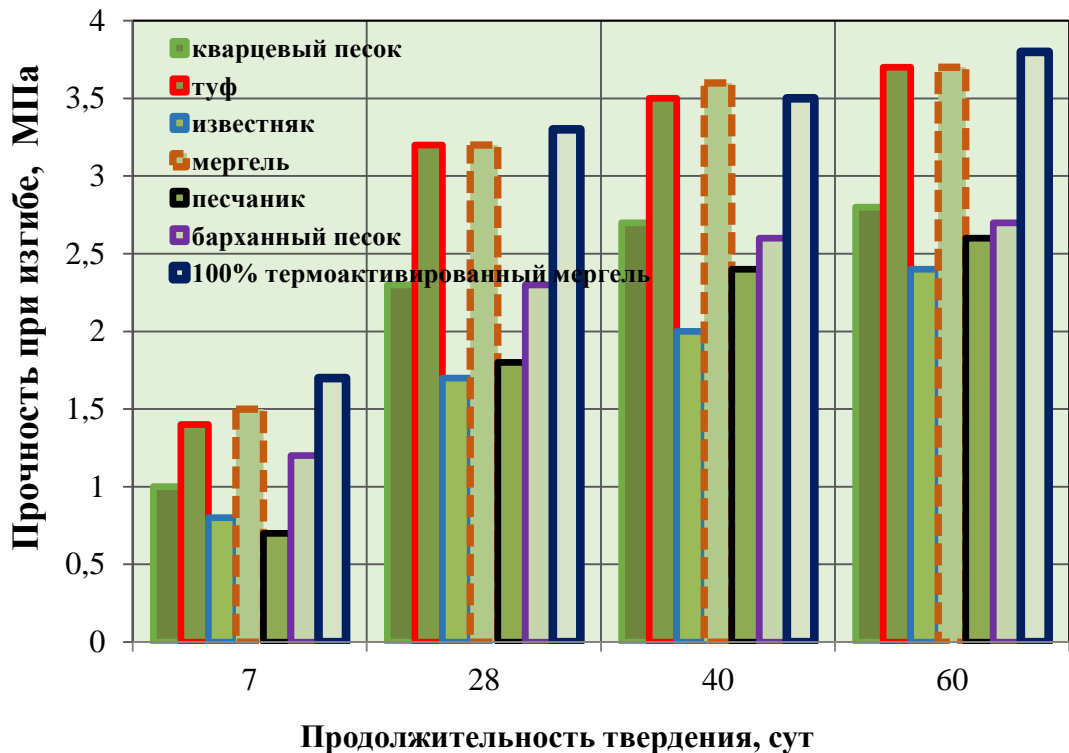
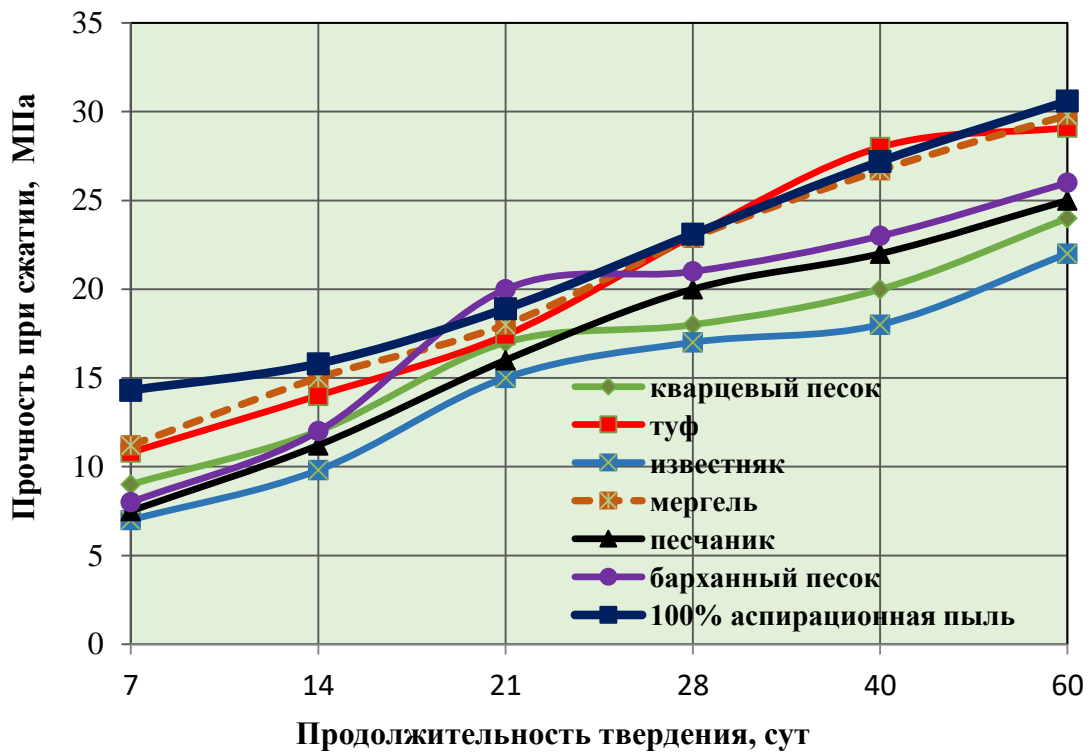


Рисунок 6.28 – График зависимости предела прочности на изгиб от продолжительности твердения МНС «термоактивированный мергель – минеральный порошок –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ », при содержании МП 20 %

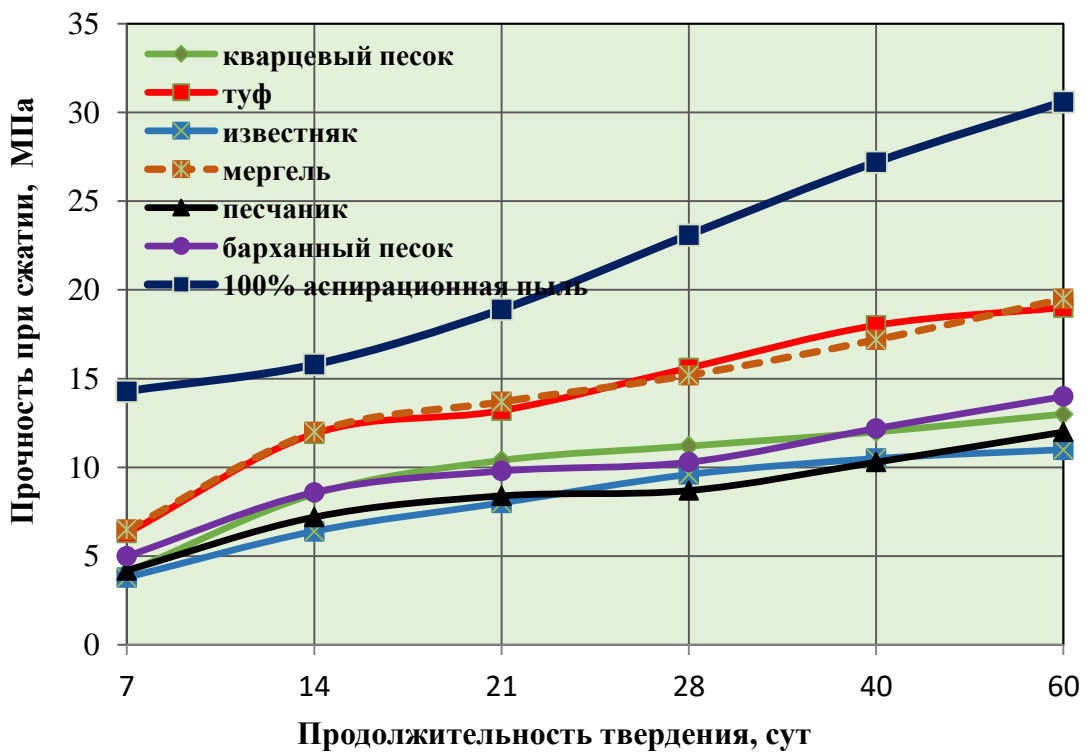
Анализируя полученные результаты можно отметить, что показатели временного сопротивления изгибающим нагрузкам исследуемых систем не существенно отличаются от значений предела прочности при изгибе на традиционном портландцементе. Многокомпонентные системы «активный – минеральный порошок –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ » при 20% степени наполнения минеральной добавкой из мергеля и вулканического туфа имеют этот показатель максимально близкий к композициям на 100% реакционно активных составляющих (аспирационная + клинкерная пыли; термоактивированный мергель + клинкерная пыль), следовательно, снижение концентрации исследуемых порошков благоприятно влияет на прочность.

Сравнивая показатели предела прочности на изгиб вяжущих композиций «термоактивированный мергель – минеральный порошок 20 % –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ » и «аспирационная пыль – минеральный порошок 20 % –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ » можно сделать заключение, что системы на термоактивированном мергеле отличаются немного высокими значениями и достигают 3,6 – 3,8 МПа, в то время как на аспирационной пыли 2,9 – 3,3 МПа. Необходимо отметить особенность набора прочности в композиции на вулканическом туфе, на промежутке твердения 7 – 28 суток особо не наблюдается прироста, и это отмечается в обеих исследуемых системах. Алумосиликатная природа вулканического туфа и

окремненного мергеля положительно отразилась на наборе прочности многокомпонентной системы щелочной активации (рисунок 6.29).



а)



б)

Рисунок 6.29 – Кинетика набора прочности многокомпонентных систем «аспираторная пыль – минеральный порошок (МП) –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ », при содержании МП 20 % (а); при содержании МП 40 % (б)

На рисунке 6.29 приводятся результаты исследования кинетики набора прочности при сжатии многокомпонентных систем «аспирационная пыль – минеральный порошок –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ », при различном содержании минерального порошка. Анализируя результаты испытаний, можно констатировать, что 20% степень наполнения системы наиболее оптимальна.

Использование минеральных тонкодисперсных порошков из мергеля и вулканического туфа позволило получить прочность системы 29,1 – 29,8 МПа, что привело к максимальному приближению этих показателей к значениям активности контрольных образцов без использования добавки. Использование порошков из барханных и кварцевых песков, известняка, песчаника явно не привело к повышению активности системы, прочность изменялась в пределах 22 – 26 МПа на 60 сутки.

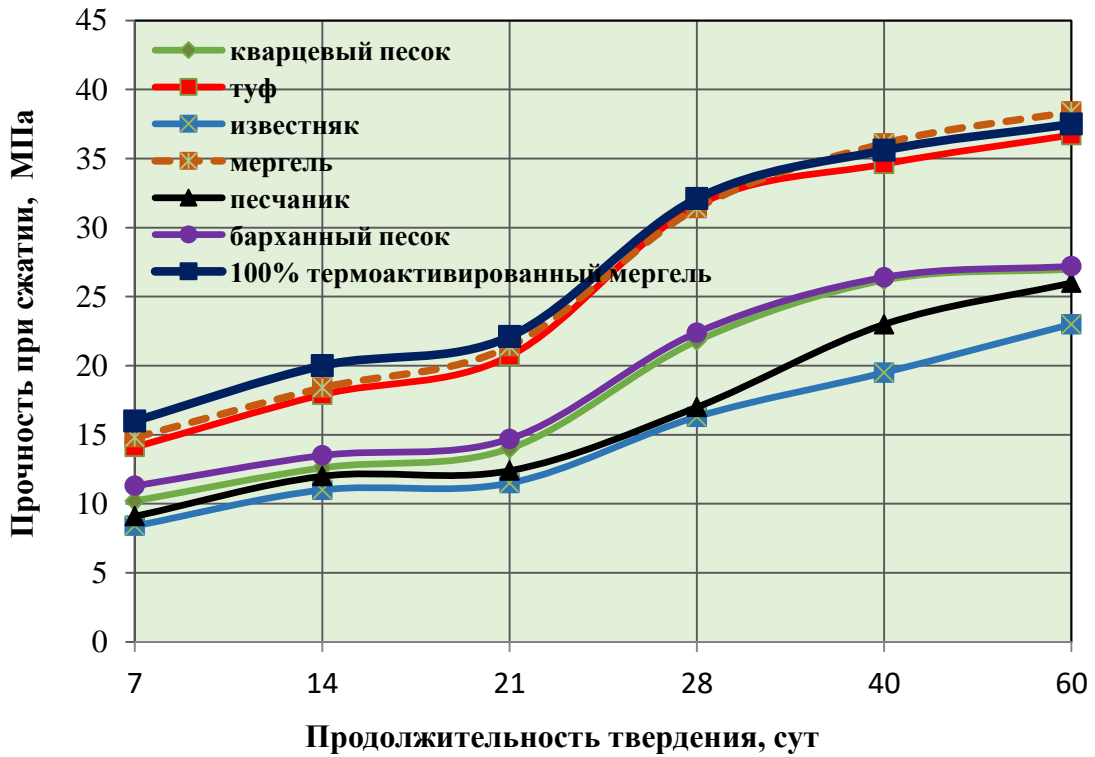
Результаты испытаний образцов из многокомпонентной системы «аспирационная пыль – минеральный порошок –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ » с добавлением 40 % минерального порошка показали, что явного прироста прочности не наблюдается, все исследуемые вяжущие композиции характеризуются активностью меньшей в сравнении с контрольным без добавочным составом. Прочность на сжатие изменялась в пределах 11,0 – 19,8 МПа на 60 сутки, к тому же следует отметить, использование тонкодисперсного барханного песка привело к небольшому деформированию размеров, что явно характеризует присутствие расширяющего эффекта, этот факт требует дальнейших исследований.

Исследования многокомпонентных наполненных связок «термоактивированный мергель – минеральный порошок –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ » проводились по аналогии с ранее приведенными исследованиями, приготовленные образцы балочки размером 2x2x10 см согласно рецептурам, указанным в таблице 3.13 выдерживались в тех же условиях твердения, в качестве мелкого заполнителя использовался монофракционный Вольский песок с модулем крупности 2,5. Содержание добавки минеральных порошков в данных композициях составило 20 и 40 %, клинкерная пыль добавлялась во всех вяжущих связках при дозировке 15 %.

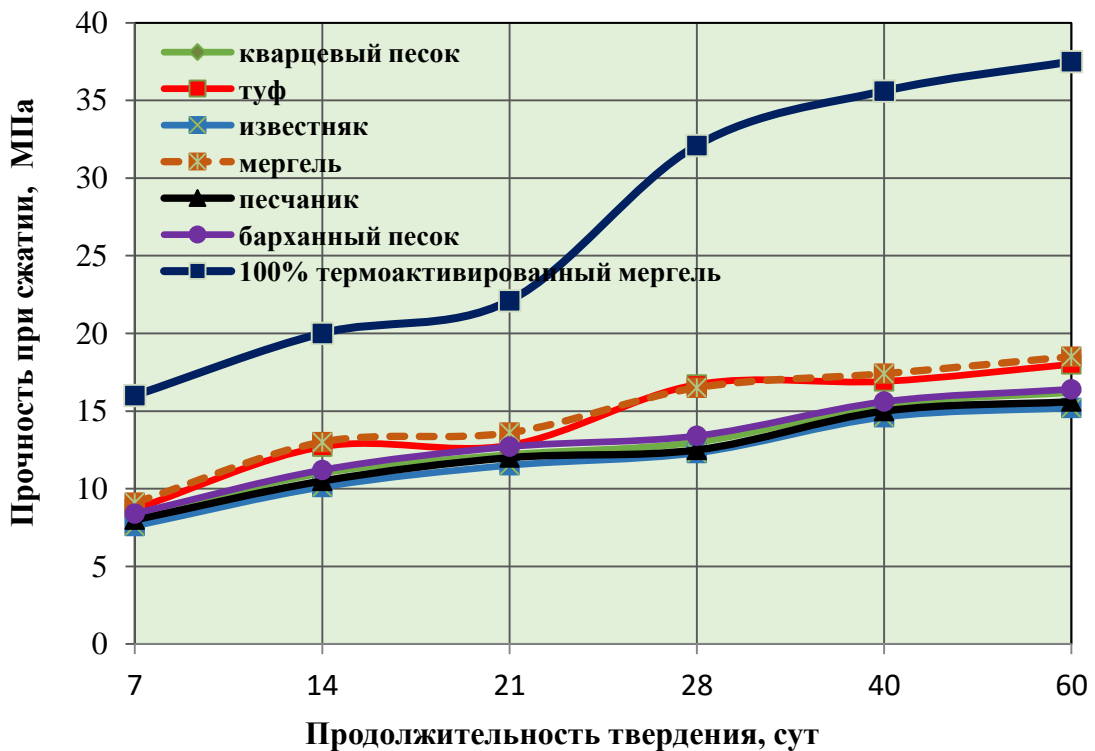
На рисунке 6.30 приводятся результаты испытаний, представлена кинетика набора прочности многокомпонентных систем «термоактивированный мергель – минеральный порошок –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ », при различном содержании минерального порошка. Анализируя полученные результаты можно заметить, что контрольные образцы характеризуются замедленным приростом прочности первые 21 сутки, объяснить этот факт можно присутствием ларнита  $\beta$  –  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  в минералогическом составе термоактивированного мергеля при 700 °С, которому свойственно более



запоздалая растворимость.



а)



б)

Рисунок 6.30 – Кинетика набора прочности многокомпонентных систем «термоактивированный мергель – минеральный порошок –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ », при содержании МП 20 % (а); при содержании МП 40 % (б)

Вяжущая связка щелочной активации с использованием 20% мергеля и вулканического туфа показала наиболее хороший результат по прочности, алюмосиликатная природа данных добавок, оказывает благоприятное влияние на формирование структуры цементного камня. Добавки из тонкодисперсных порошков известняка, песчаника, кварцевых и барханных песков в меньшей степени воздействуют на процессы структурообразования, и выполняют роль больше наполнителей.

Контрольные образцы с использованием 100% термоактивированного мергеля имеют активность почти 37,5 МПа, наполнение системы мергелем в естественном состоянии (20%) не значительно повысило прочностные показатели на 2,4 МПа, а введение 40% этой добавки привело к снижению прочности до 18,4 МПа.

Вулканического происхождения добавка, в сравнении с другими порошками лучше себя зарекомендовала, активность вяжущих связок составила 36,7 МПа. Также необходимо отметить, что использование в системе «термоактивированный мергель – минеральный порошок –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ » 40% добавки барханного песка приводит к небольшому расширяющему эффекту и деформации образцов, присутствуют трещины, что можно объяснить кристаллообразованием гидросульфоалюминатов кальция, в затвердевшем цементном камне.

Полученные результаты показали, что снижение концентрации реакционной способности исследуемых порошков (аспирационная + клинкерная пыли; термоактивированный мергель + клинкерная пыль) не приводит к увеличению прочности, особенно важно отметить, замедленный набор свойств в ранние сроки твердения 7 – 14 суток. Проведенные исследования подтвердили целесообразность использования минеральных порошков из окремненного мергеля и вулканического туфа в небольших дозировках 5 – 10 %, это позволит замедлить начало схватывания вяжущих связок и улучшить их свойства.

#### **6.4 Термодинамический расчет реакционной способности минеральных порошков в щелочной среде**

Изучая реакционную активность минеральных наполнителей и заполнителей, в условиях взаимодействия различных минералов с щелочными и щелочноземельными соединениями, важно учитывать правило кислота–основание Соболева–Пирсона, согласно которому сильное основание вступает во взаимодействие с сильной кислотой, а слабое основание со слабой кислотой. В дополнение к этому суждению, установлено, что если в минералогическом составе материала преобладают кислотные оксиды ( $\text{SiO}_2$ ,

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ), то он будет кислотостойким, но взаимодействовать будет с основными оксидами ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ). Если минеральный состав материала представлен основными оксидами, то его можно считать щелочестойким, но слабым по отношению к действию кислот [132, 134].

Группа минералов кварца  $\text{SiO}_2$ , имеющая ряд модификаций типа опала, кристобалита, халцедона, тридимита и др., при определенных условиях взаимодействия активно реагирует с щелочными и щелочноземельными металлами, образуя гидросиликатные связи в контактной зоне цементного камня [135].

Полевые шпаты  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2$  в виде двух своих модификаций ортоклаза (прямо раскалывающийся)  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  и плагиоклаза (косо раскалывающийся)  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  (альбит) и  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (анортит); имеют на три моля  $\text{SiO}_2$  всего лишь один моль  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а согласно утверждению Соболева–Пирсона, в результате формируются слабые связи по сравнению с кремнеземом, и отличаются повышенной твердостью и плотностью, но стойкость и механические свойства меньше чем у кварца. К тому же полевые шпаты – это продукт взаимодействия основных и кислотных оксидов, а результат этой реакции соли щелочей и алюмокремниевых кислот, основность которых можно выразить  $\text{Na}_2\text{O} : 3\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \approx 0,25$  [35, 36].

Слюда, содержащаяся в составе минералов исследуемых порошков и заполнителя, представлена водными алюмосиликатами, имеет две модификации в виде мусковита и биотита, в которых некоторое количество ионов  $\text{Al}^{3+}$  замещается эквивалентными ионами  $\text{MgO}^{2+}$ , в результате основность и реакционная способность при взаимодействии с щелочными и щелочноземельными соединениями сравнительно с полевыми шпатами и кварцем снижается [132, 136 – 140].

Ниже излагаются результаты расчетов при 25 °С. Исходные данные для расчетов взяты из [41] и других источников:

1.  $\beta$  – кварц:



Принимаем, в ккал/моль:

$$\Delta G_{298}^0 \text{SiO}_2 = -204,7; \Delta G_{298}^0 \text{OH}^- = -37,6; \Delta G_{298}^0 \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} = -283,1.$$

Тогда  $\Delta G_p = -3,2$  ккал/моль;  $\lg K_p = 2,34$ ;

$$[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 1,15 \cdot 10^{-3} = 1,15 \text{ ммоль/л} = 68,9 \text{ SiO}_2 \text{ мг/л}$$

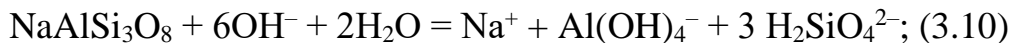
Это значение удовлетворительно согласуется с данными приведенными в [26, 30], если учесть, что полученная нами величина активности иона  $a$  меньше, чем его концентрация  $C$ , связанные между собой соотношением:  $c = a/f$ , где  $f < 1$ .

Из уравнения реакции следует:

$$[\text{OH}^-] = 2[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 1,15 \cdot 10^{-3} \cdot 2 = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = 11,3.$$

2. Альбит:



Принимаем в ккал/моль:  $\Delta G_{298}^0 \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 = -888,1$ ;  $\Delta G_{298}^0 \text{Na}^+ = -62,6$ ;

$\Delta G_{298}^0 \text{Al}(\text{OH})_4^- = -316$ ;  $\Delta G_{298}^0 \text{OH}^- = -37,6$ ;  $\Delta G_{298}^0 \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} = -283,1$ ;

$\Delta G_{298}^0 \text{H}_2\text{O} = -56,7$ .

$\Delta G_p = -1,0$  ккал/моль;  $\lg K_p = 0,7$ ;

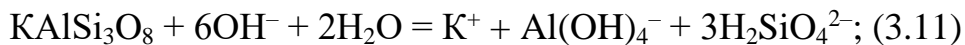
$$[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 5,37 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} = 20,8 \text{ мг/л SiO}_2.$$

$$\text{pH} = 10,8.$$

$$[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = 11,2 \text{ мг/л Al}_2\text{O}_3.$$

Согласно данным [386, 387], растворимость альбита равна 21 мг/л, что хорошо согласуется с рассчитанной нами величиной.

3. Микроклин.



Принимаем в ккал/моль:  $\Delta G_{298}^0 \text{KAlSi}_3\text{O}_8 = -893$ ;  $\Delta G_{298}^0 \text{K}^+ = -67,5$ ;

$\Delta G_{298}^0 \text{Al}(\text{OH})_4^- = -316$ ;  $\Delta G_{298}^0 \text{OH}^- = -37,6$ ;  $\Delta G_{298}^0 \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} = -283,1$ ;

$\Delta G_{298}^0 \text{H}_2\text{O} = -56,7$ .

$\Delta G_p = -0,8$  ккал/моль;  $\lg K_p = 0,59$ ;

$$[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 4,47 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} = 26,8 \text{ мг/л SiO}_2.$$

$$[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = 1/3 \cdot [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 1/3 \cdot 4,47 \cdot 10^{-4} = 1,49 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} = 15 \text{ мг/л}$$

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

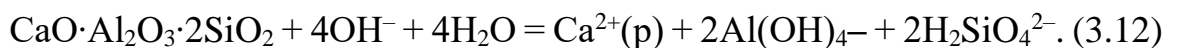
$$[\text{K}^+] = 1/3 \cdot [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 1/3 \cdot 2,24 \cdot 10^{-2} = 74 \text{ ммоль/л} = 296 \text{ мг/л};$$

$$[\text{OH}^-] = 2[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 4,47 \cdot 10^{-4} \cdot 2 = 8,94 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = 10,91.$$

4. Анортит.

Схема реакции для начальной стадии гидратации этого минерала имеет вид:



Принимаем в ккал/моль:

$\Delta G_{298}^0 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 = -960,5$ ;  $\Delta G_{298}^0 \text{Ca}^{2+} = -132,3$ ;

$\Delta G_{298}^0 \text{Al}(\text{OH})_4^- = -316$ ;  $\Delta G_{298}^0 \text{OH}^- = -37,6$ ;  $\Delta G_{298}^0 \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} = -283,1$ ;

$\Delta G_{298}^0 \text{H}_2\text{O} = -56,7$ .

Изменение свободной энергии при этой реакции:

$\Delta G_p = 7,2$  ккал/моль;

$\lg K_p = -5,27$ ;

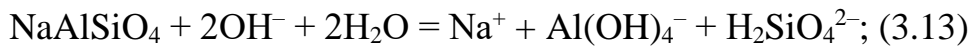
$$\lg [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 5,62; [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 4,17 \cdot 10^{-2} \text{ ммоль/л} = 2,5 \text{ мг/л SiO}_2;$$

$$[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 0,17 \text{ ммоль/л} = 17,37 \text{ мг/л Al}_2\text{O}_3.$$

$$[\text{OH}^-] = 2[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 2 \cdot 4,17 \cdot 10^{-5} = 8,34 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л};$$

pH = 10.

5. Нефелин.



Принимаем в ккал/моль:  $\Delta G_{298}^0 \text{NaAlSiO}_4 = -476,6$ ;  $\Delta G_{298}^0 \text{Na}^+ = -62,6$ ;

$\Delta G_{298}^0 \text{Al}(\text{OH})_4^- = -316$ ;  $\Delta G_{298}^0 \text{OH}^- = -37,6$ ;  $\Delta G_{298}^0 \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} = -283,1$ ;

$\Delta G_{298}^0 \text{H}_2\text{O} = -56,7$ .

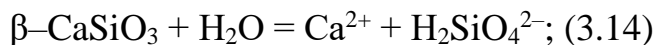
$\Delta G_p = 3,0$  ккал/моль;  $\lg K_p = -2,2$ ;

$[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 1500$  мг/л  $\text{SiO}_2$ ;

pH = 12,7;

$[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л = 2500 мг/л  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

6.  $\beta$  – Волластонит.



Принимаем в ккал/моль:  $\Delta G_{298}^0 \beta\text{-CaSiO}_3 = -370,4$ ;  $\Delta G_{298}^0 \text{Ca}^{2+} = -132,3$ ;

$\Delta G_{298}^0 \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} = -283,1$ ;  $\Delta G_{298}^0 \text{H}_2\text{O} = -56,7$ .

$\Delta G_p = 11,7$  ккал/моль;

$\lg K_p = -8,38$ ;  $K_p = [\text{Ca}^{2+}][\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]^2$ ;

$2\lg[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = -8,58$ ;  $\lg[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = -4,29$ ;

$[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 5,13 \cdot 10^{-5}$  моль/л  $\approx 3$  мг/л  $\text{SiO}_2$ .

Сравнительный анализ результатов расчетов термодинамической активности по диспергации разных минералов в насыщенной щелочной среде с экспериментальными данными, показал, что термодинамический расчет дает числовое значение активности ионов, а опытные результаты равновесную растворимость. При этом результаты эксперимента превышают расчетные на 10–15% и зависят от количественного содержания ионов в щелочной фазе, так как термодинамическая активность определяет скорость протекания химических реакций.

Сравнительную активность основных минералов компонентов вяжущих связок можно расположить в следующей последовательности: нефелин > микроклин > альбит > анортит > кристаллический волластонит. Эта последовательность в целом согласуется с опытными результатами по влиянию порообразующих минералов различного состава на стойкость строительных композитов в различных агрессивных средах [378].

Термодинамическая активность минералов определяет реакционную способность минеральных порошков в целом, которую экспериментальным путем возможно оценить по интенсивности диспергации частиц материала в щелочной среде. Растворение активных составляющих материала осуществляется одновременным протеканием следующих процессов:

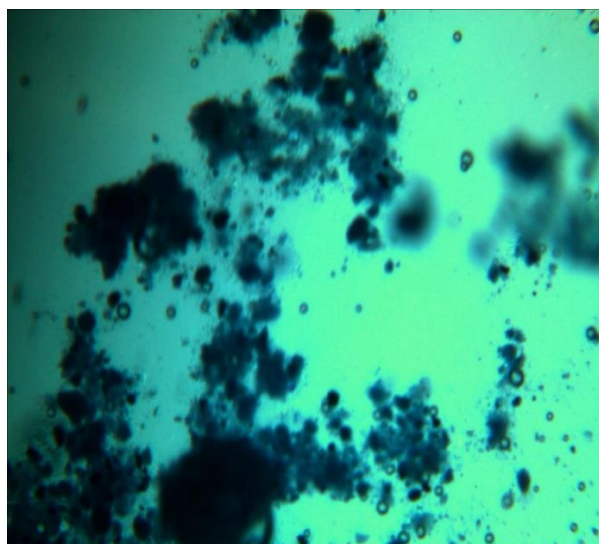
– уменьшение размеров зерен реакционного вещества по мере равномерного перехода адсорбционного слоя в гель  $R_2O - R_2O_3 - SiO_2$  состава, в результате частицы растворены частично;

– увеличение концентрации коллоидной субстанции геля  $R_2O - R_2O_3 - SiO_2$  в общем объеме активированной щелочами алюмосиликатной системы.

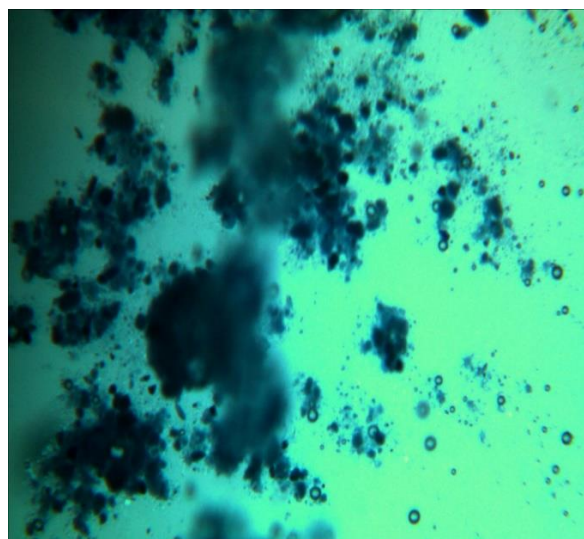
Существует известная закономерность роста активности вещества при уменьшении размера частиц порошкообразного материала, вследствие чего, сокращается время для полного диспергирования в реакционной фазе.

Исследуемые реакционные порошки: аспирационная и клинкерная пыли, термоактивированный мергель изучались в процессе растворения в щелочном растворе, показатель активности оценивался по параметрам размера частиц до и после щелочной активации. В качестве щелочного активатора использовали водный раствор натриевого жидкого стекла и 40% раствор едкого натра.

Процесс активации исследуемых порошков в щелочном растворе изучался на основании изменения среднего размера частиц до и после щелочной активации; исследовали на лабораторном биомедицинском микроскопе ЛабоМед–2 с системой визуализации. Микрофотографии исследуемого объекта на микроскопе сделаны при увеличении 25 крат. Снимок объекта передан с помощью фотокамеры DCM–310 и программы ScorePhoto 3.0 для визуализации изображения на экране и последующего компьютерного анализа (рисунки 6.31 – 6.36).



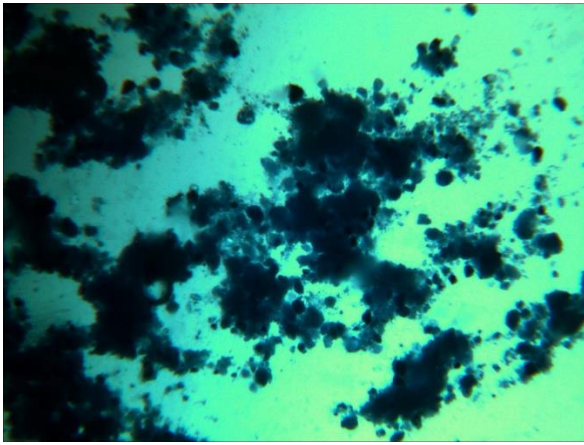
аспираторная пыль + жидкое стекло  
через 60 минут



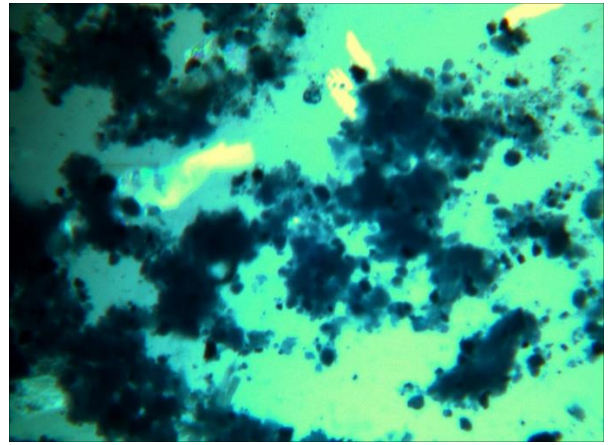
аспираторная пыль + жидкое стекло  
через 120 минут

Рисунок 6.31 – Процесс диспергации частиц аспираторной пыли в растворе натриевого жидкого стекла



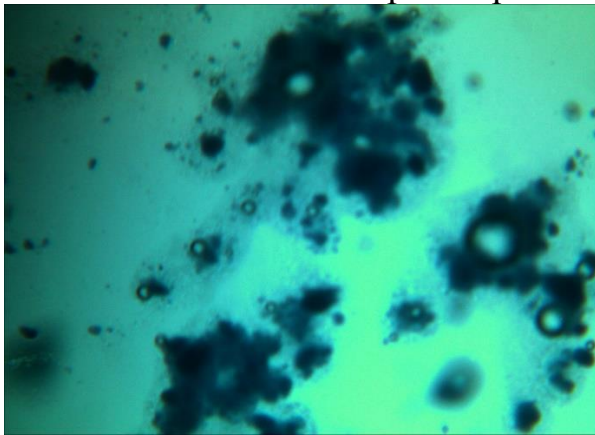


аспирационная пыль + едкий натр  
через 60 минут

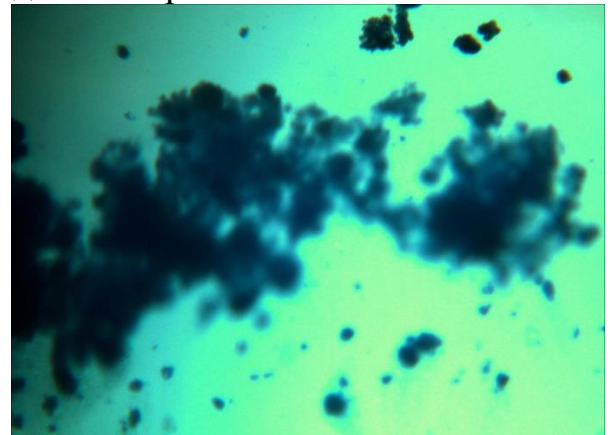


аспирационная пыль + едкий натр  
через 120 минут

Рисунок 6.32 – Процесс диспергации частиц аспириционной пыли в растворе 40% едкого натрия

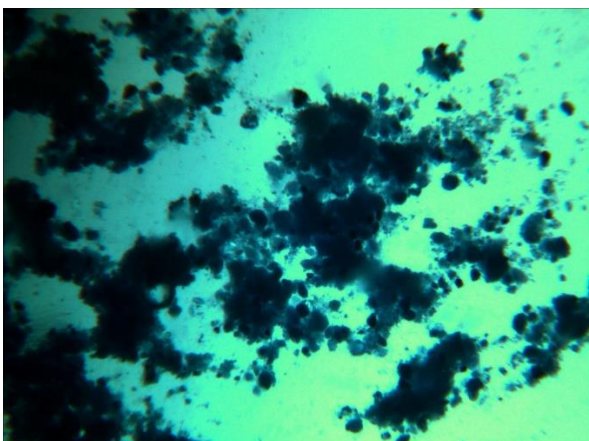


термоактивированный мергель 700 °С +  
жидкое стекло через 60 минут

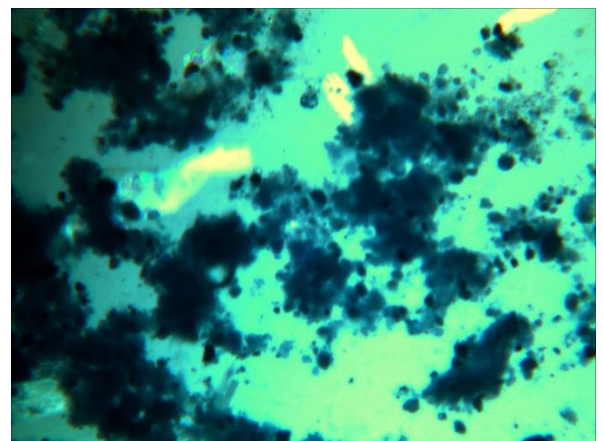


термоактивированный мергель 700 °С +  
жидкое стекло через 120 минут

Рисунок 6.33 – Процесс диспергации частиц термоактивированный мергель 700 °С в растворе натриевого жидкого стекла

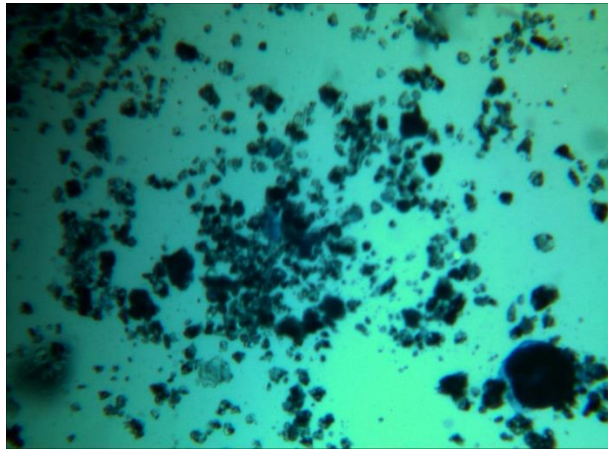


термоактивированный мергель 700 °С +  
едкий натр через 60 минут

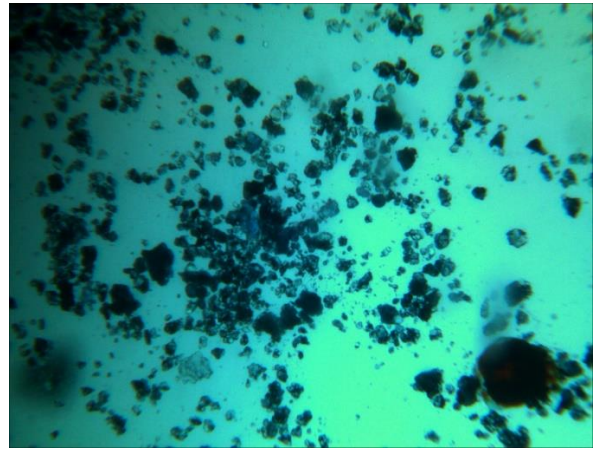


термоактивированный мергель 700 °С +  
едкий натр через 120 минут

Рисунок 6.34 – Процесс диспергации частиц термоактивированный мергель 700 °С в растворе едкого натра

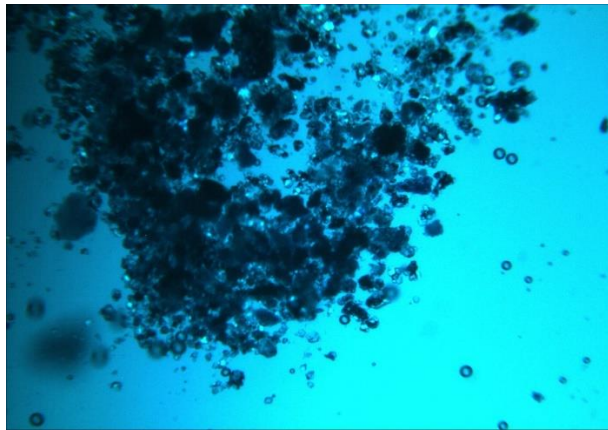


клинкерная пыль + жидкое стекло  
через 60 минут

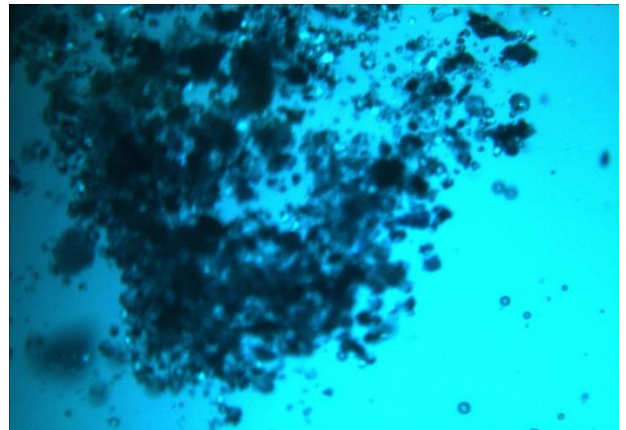


клинкерная пыль + жидкое стекло  
через 120 минут

Рисунок 6.35 – Процесс диспергации частиц клинкерной пыли в  
растворе жидкого стекла



клинкерная пыль + едкий натр  
через 60 минут



клинкерная пыль + едкий натр  
через 120 минут

Рисунок 6.36– Процесс диспергации частиц клинкерной пыли в  
растворе едкого натра

На микроснимках продемонстрировано как ведут себя зерна твердых частиц в разных фазах, и в зависимости от растворимости минералов веществ происходит диспергация. Так частички аспирационной пыли и термоактивированного мергеля вступают в химическое взаимодействие через 15–20 минут, через 60 и 120 минут уже наблюдается образование кремнегеля. В щелочной среде 40% раствора едкого натра процесс диспергации реакционных частиц проходит быстрее, в среде натриевого жидкого стекла. Частички клинкерной пыли процесс растворения немного замедлен, обусловлено это наличием стекловидной фазы, пережога поэтому диспергация в жидком стекле носит скрытый характер, в растворе едкого натра зерна клинкерной пыли более оживляются, приводя к процессу выщелачивания.



Щелочную активацию реакционных порошков алюмосиликатной природы можно представить в виде топологической модели формирования системы «гелеобразный слой – нерастворенная часть материала» (рисунок 6.37).

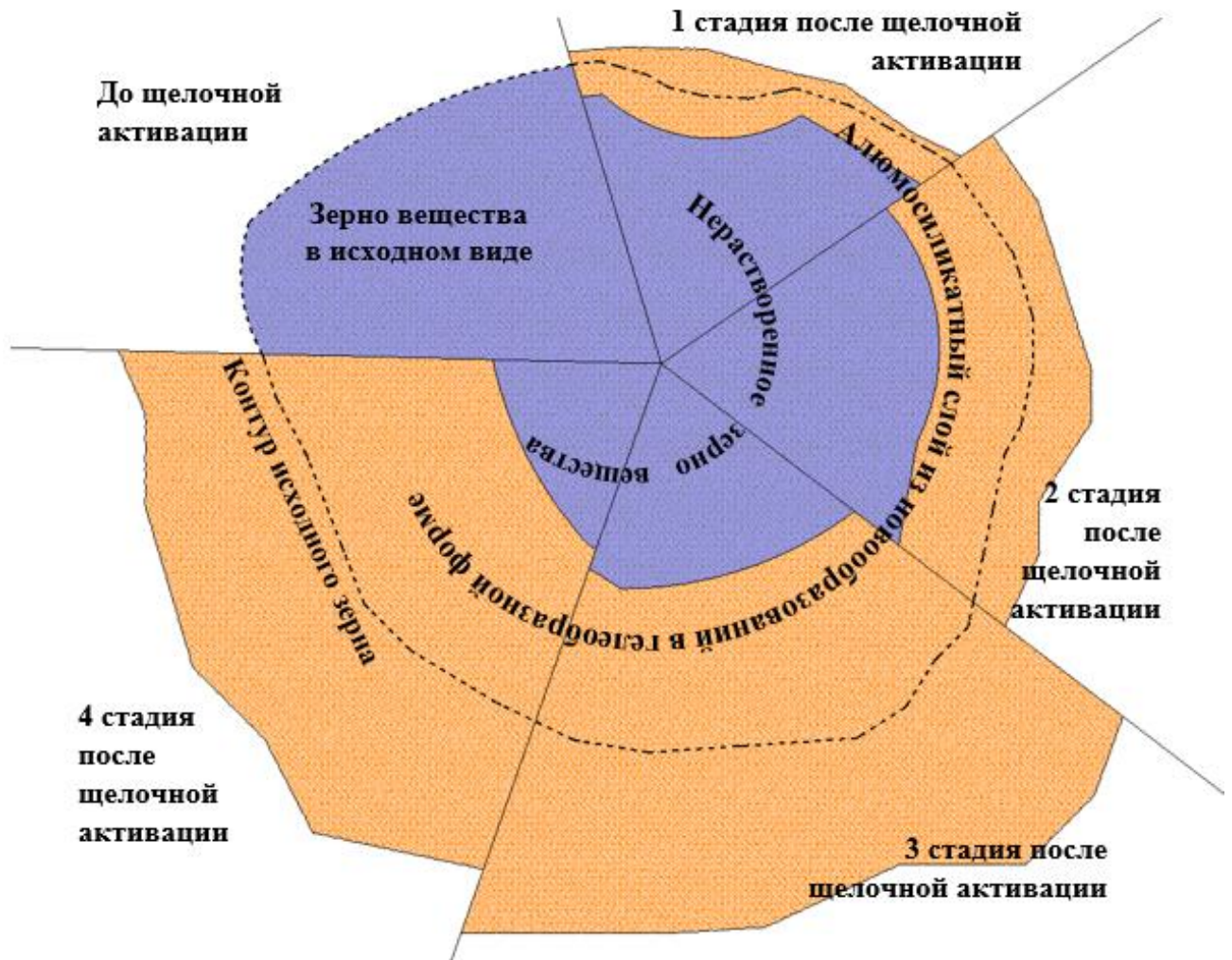


Рисунок 6.37 – Топологическая модель формирования системы «гелеобразный слой – нерастворенная часть материала» в процессе щелочной активации алюмосиликатных компонентов вяжущей связки

Согласно которой можно выделить два последовательно протекающих процесса: диспергация алюмосиликатных веществ с образованием  $Me_2O$  – алюмосиликатного геля; диффузионное проникновение  $Me_2O$  – алюмосиликатного геля внутрь нерастворенного алюмосиликатного вещества с формированием систем «гелеобразный слой – нерастворенная часть материала». В зависимости от степени кристалличности, чем она ниже, алюмосиликатные частицы интенсивней диспергируются и толщина аморфизированного гелеобразного слоя увеличивается. Аспирационная пыль, клинкерная пыль термоактивированный мергель обладают аморфной

структурой, частично скрытокристаллической. И по степени кристалличности можно расположить их в следующей последовательности: аспирационная пыль → термоактивированный мергель → клинкерная пыль. В такой же последовательности располагаются и температуры теплового воздействия на данные компоненты: аспирационная пыль 400°С → термоактивированный мергель 700 °С → клинкерная пыль 1450 °С.

В такой же последовательности можно прогнозировать оценку реакционной активности исследуемых алюмосиликатных составляющих, предел прочности порошков будет возрастать с повышением температуры термообработки и обратно пропорционален степени кристалличности алюмосиликатного материала.

### **Выводы по 6 главе**

1. Исследован энергодисперсионный анализ с помощью РЭМ и установлено существенное различие в химическом составе исследуемых минеральных добавок.

2. Установлена зависимость удельной поверхности минеральных порошков алюмосиликатной и кремнеземсодержащей природы от продолжительности тонкого измельчения в помольном оборудовании; удельные поверхности порошков, полученных в шаровой мельнице, изменялись в пределах  $S_{уд}$  от 325 до 1090 м<sup>2</sup>/кг, в сравнении со значениями в роликовой  $S_{уд}$  от 320 до 1030 м<sup>2</sup>/кг за время помола 20 – 90 минут, что подтверждает эффективность помольного агрегата, в котором тонкое измельчение осуществляется мелющими телами, за счет раздавливающих и истирающих усилий от воздействия стальных шаров, от перетирания материала друг с другом и о футеровку мельницы.

3. Определено влияние удельной поверхности и природы минеральных порошка на нормальную густоту цементного теста щелочного затворения, с повышением удельной поверхности потребность в щелочном растворе увеличилась не значительно на 3,1 – 3,7 %, и в большей степени она зависела от природы исследуемого порошка.

4. Определено влияние удельной поверхности и природы минеральных порошка на сроки схватывания цементного теста щелочного затворения, исследуемые порошки не все обладают вяжущими свойствами, известняк, песчаник, вулканический туф, кварцевые и барханные пески приобретали способность схватываться и твердеть только в присутствии ускорителя твердения кремнефтористого натрия, с ростом удельной поверхности сроки схватывания сокращались; независимо от степени дисперсности реакционными оказались порошки аспирационной и клинкерной пыли, окремненный мергель

подвергнутый термообработке при температуре 700 °С.

5. Исследованы гранулометрический состав и природа минеральных порошков, частицы клинкерной и аспирационной пыли имеют средний размер в широком диапазоне 20 – 250 мкм; по химическому составу порошки соответствуют портландцементному клинкеру и смеси обожжённой глины и неразложившегося известняка; гранулометрию тонкодисперсных частиц окремненного термообработанного мергеля изучали на анализаторе субмикронных частиц HORIBA, установлены средние размеры частиц следующего диапазона: 1 мкм = 0,3%; 2 мкм = 9,7 %; 3 мкм = 2,8 %; 4 мкм = 2,1 % 5 мкм = 7,1 %; 6 мкм = 26 %.

6. Разработана ускоренная методика определения рецептуры тяжелого бетона с использованием бесклинкерного вяжущего щелочной активации позволяющая выявить взаимосвязь прочностных показателей бетона от расхода щелочного затворителя, отношения щелочной раствор к минеральному порошку и содержания минерального порошка.

7. Изучено влияние концентрации компонентов «активный порошок – минеральный порошок – щелочной раствор» на свойства цементного камня щелочной активации, установлено, что снижение концентрации реакционной способности исследуемых порошков (аспирационная + клинкерная пыли; термоактивированный мергель + клинкерная пыль) не приводит к увеличению прочности, особенно в ранние сроки твердения 7– 14 суток, поэтому целесообразней использование минеральных порошков из окремненного мергеля и вулканического туфа в небольших дозировках 5 – 10 %, что позволит замедлить начало схватывания вяжущих связок и улучшить их свойства.

8. Проведен термодинамический расчет реакционной способности минеральных порошков в щелочной среде, подтверждающий эффективность данной технологии.

## ГЛАВА 7. РАЗРАБОТКА РАЦИОНАЛЬНЫХ И ЭФФЕКТИВНЫХ СОСТАВОВ ЦЕМЕНТОВ ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИИ И ДОЛГОВЕЧНЫХ БЕСКЛИНЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

### 7.1 Разработка составов бесклинкерных вяжущих щелочной активации с применением природного и вторичного сырья

Опыт применения и промышленного внедрения бесклинкерной технологии основан на разработках шлакощелочных цементов, что облегчает получение многокомпонентных вяжущих систем с использованием техногенного и природного сырья алюмосиликатной природы, но данные исследования требуют тщательного изучения, так как проектируемые щелочные связки на основе отходов цементной промышленности и термоактивированного окремнённого мергеля являются новыми и ранее не использованными материалами в строительстве [12, 57–59, 60, 61, 258, 260, 363, 369]. Проведенные исследования показали, что снижение концентрации реакционной составляющей системы «активный порошок – минеральный порошок – щелочной раствор» в дозировке более 20% негативно сказалось на свойствах цементного камня щелочной активации, так как прочность и гидравличность связок уменьшились, поэтому рациональней использовать минеральные порошки в небольшом количестве.

Поэтому в дальнейших исследованиях для разработки рациональных и эффективных составов вяжущих щелочной активации использовали исследуемые минеральные порошки в дозировке 10 %, в качестве активных компонентов применяли отходы цементной промышленности и окремненный мергель, подвергнутый термоактивации при температуре 700 °С ( $S_{уд} = 526 \text{ м}^2/\text{кг}$ ), а затворителем использовали натриевое жидкое стекло с силикатным модулем 2,8 и плотностью 1420 кг/м<sup>3</sup>. Минеральные порошки из известняка, песчаника и кварцевого песка из-за отсутствия целесообразности дальнейших исследований не использовали для получения БВЩА. Минеральные порошки из вулканического туфа, мергеля и барханных песков приготавливали 20 минутным измельчением в вибрационной мельнице ВМ–20, удельная поверхность, составы и свойства разработанных рецептур БВЩА представлены в таблице 7.1, на рисунке 7.1 приводится фотоматериал испытаний образцов–балочек на изгиб и сжатие.

Полученные результаты испытаний образцов БВЩА с использованием порошков алюмосиликатной природы в количестве 10%, показали, что наполнение вяжущей щелочной связки минеральным компонентом, снижая концентрацию системы, содействует приросту прочности в сравнении с контрольными образцами на 12,2 %, к тому же расход щелочного затворителя

снижается.

Таблица 7.1 – Рецептуры и свойства БВЩА

№ состава	Минеральный порошок	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /кг	НГЦТ, %	Сроки схватывания, час–мин	Прочность на сжатие, МПа			
					7сут.	28сут.	60 сут.	ТВО+ 27сут.
аспирационная (75%) + клинкер. пыль (15%)+ мин. порошок (10%) + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>								
1	Вулканический туф	350	68,1	<u>00–32</u> 01–07	13,7	23,6	30,9	36,6
2	Барханный песок	480	61,2	<u>00–45</u> 01–35	12,8	22,4	28,9	34,5
3	Мергель	476	62,0	<u>00–32</u> 01–21	14,0	23,5	31,8	37,1
мергель 700 °С (75%) + клинкер. пыль (15%) + мин. порошок (10%) + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>								
4	Вулканический туф	350	54,6	<u>00–40</u> 01–41	15,3	32,5	38,5	44,7
5	Барханный песок	480	50,1	<u>00–56</u> 01–50	13,6	26,0	30,8	36,6
6	Мергель	476	50,4	<u>00–33</u> 01–35	16,2	32,7	40,2	46,3
контрольные образцы								
7	Аспирационная пыль	280	72,0	<u>00–16</u> 00–31	14,3	23,1	30,6	36,7
8	Мергель 700 °С	526	56,0	<u>00–26</u> 00–32	16,0	32,1	37,5	43,8



Рисунок 7.1 – Испытание образцов–балочек размером 4x4x16 см БВЩА

Некондиционные мелкие барханные пески, не требующие больших затрат электроэнергии и технологического оборудования, хорошо зарекомендовали себя в связке, как с аспирационной пылью, так и термоактивированным мергелем.

Тепловлажностная обработка также способствует набору прочности щелочного цементного камня. Особенно важно отметить быстрое твердение всех исследуемых систем, если применять предлагаемые составы вяжущих в ремонтных работах, это свойство найдет свое применение, но необходимо предусмотреть и факт замедления схватывания не в ущерб прочности, используя другой вид щелочного затворителя или химический модификатор.

Разработка рецептур и изучение свойств БВЦА с использованием в качестве щелочного затворителя водного раствора едкого натра NaOH плотностью 1250 кг/м<sup>3</sup> являются необходимым этапом в работе для выявления оптимальных составов щелочных вяжущих связок (таблица 7.2).

Таблица 7.2 – Рецептуры и свойства БВЦА

№ состава	Минеральный порошок	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /кг	НГЦТ, %	Сроки схватывания, час–мин	Прочность на сжатие, МПа			
					7сут.	28сут.	60 сут.	ТВО+ 27сут.
аспираторная пыль (75%) + клинкер. пыль (15%) + мин. порошок 10% + NaOH								
1	Вулкан. туф	350	38,2	<u>01–40</u> 03–46	9,5	17,6	20,6	22,8
2	Барханный песок	480	31,3	<u>01–53</u> 03–55	7,5	12,4	18,5	19,0
3	Мергель	476	32,4	<u>01–41</u> 03–31	10,0	17,9	21,4	23,1
мергель 700 °С (75%) + клинкер. пыль (15%) + мин. порошок 10% + NaOH								
4	Вулкан. туф	350	34,5	<u>01–48</u> 03–51	10,1	18,5	19,7	24,8
5	Барханный песок	480	30,4	<u>02–04</u> 03–49	7,1	14,6	19,5	20,1
6	Мергель	476	30,2	<u>01–38</u> 03–35	10,5	18,8	22,7	24,4
контрольные образцы								
7	Аспираторная пыль	280	42,0	<u>01–24</u> 03–21	10,3	18,7	21,5	23,7
8	Мергель 700 °С	320	35,0	<u>01–32</u> 03–18	10,5	19,4	22,7	24,2



Щелочной компонент выполняют основную роль в вяжущей системе, а выбор наиболее эффективного активатора – это ответственная задача, при этом следует учесть, что указанный водный раствор едкого натра почти в три раза дешевле натриевого жидкого стекла с плотностью  $1420 \text{ кг/м}^3$ . Анализируя полученные результаты, можно констатировать, что использование едкого натра в качестве щелочного активатора позволило замедлить схватывание вяжущих связок во всех исследуемых системах, но прочность от замены  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  уменьшилась почти на 40%, следовательно, натриевое жидкое стекло является более эффективным компонентом, а замедлить сроки схватывания возможно использованием добавок–замедлителей типа тетрабората натрия или сульфаниловой кислоты.

Для замедления сроков схватывания использовалась сульфаниловая кислота в дозировке 0,5 – 1%, это водонерастворимое соединение, которое перед употреблением растворяется гидроокисью натрия и добавляется в порошкообразную смесь из аспирационной пыли и термоактивированного мергеля совместно с водным раствором натриевого жидкого стекла, результаты испытаний представлены на рисунке 7.2.

Введение сульфаниловой кислоты (СК) в вяжущую щелочную связку (дозировка 1%) как на основе аспирационной пыли, так и на основе термоактивированного мергеля замедлило начало схватывания системы на 2 часа 32 минуты, а конец схватывания на 3 часа 30 минут.

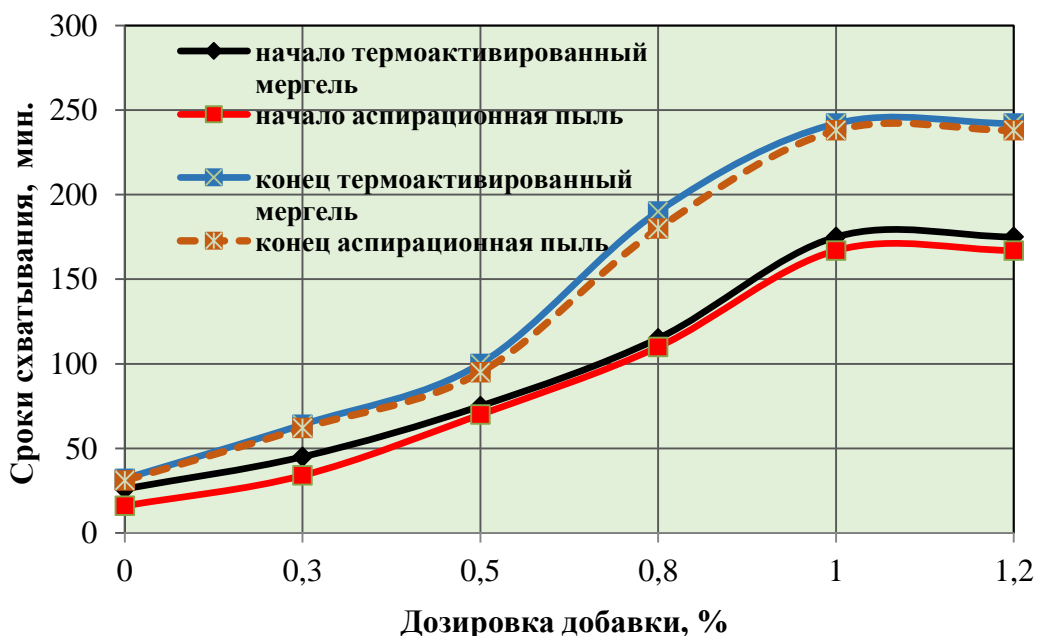


Рисунок 7.2 – Влияние сульфаниловой кислоты на сроки схватывания

Использование сульфаниловой кислоты благоприятно отразилось и на

нормальной густоте щелочного теста, дозировка 1% оказалась оптимальной и в композициях с аспирационной пылью, так и в композициях с термоактивированным мергелем, наблюдается снижение на 40 – 50 % нормальной густоты щелочного цементного теста, тем самым присутствует экономия расхода натриевого жидкого стекла, не ухудшая свойства цементного камня (рисунок 7.3).

Анализ проведенных исследований позволил выявить закономерности изменения свойств щелочного цементного теста и БВЦА от вида минерального порошка и затворителя, от рецептуры вяжущей связки и условий твердения. Но для определения рациональных и эффективных составов БВЦА важно рассмотреть вопрос влияния удельной поверхности минеральных порошков на свойства щелочного цементного теста и камня, так как многочисленными исследованиями доказано, что с повышением удельной поверхности добавок повышаются прочностные характеристики вяжущего [13, 17, 28, 37, 44].

Многокомпонентные наполненные вяжущие композиции, активированные комплексным использованием натриевого жидкого стекла и гидроокиси натрия в заданном соотношении (80:20%), с использованием минеральных порошков, полученных измельчением в течение 20 и 40 минут позволят определить наиболее перспективные составы БВЦА.

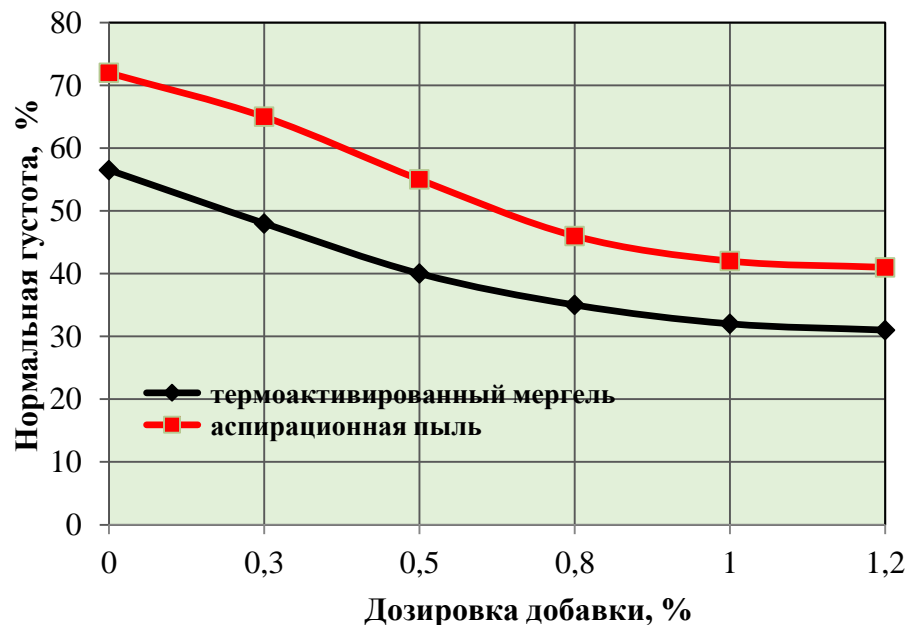


Рисунок 7.3 – Влияние сульфаниловой кислоты на нормальную густоту щелочного теста

Удельная поверхность активных порошков: термоактивированного мергеля 700 °С была постоянной  $S_{уд} = 526 \text{ м}^2/\text{кг}$ , аспираторной пыли  $S_{уд} = 280$



м<sup>2</sup>/кг, варьировали дисперсностью барханного песка, мергеля и вулканического туфа.

Также были приготовлены составы с сульфаниловой кислотой в количестве 1%, для замедления сроков схватывания системы и определения влияния ее на свойства цементного камня. В таблице 7.3 и на рисунках 7.4, 7.5 представлены результаты исследований по выявлению рациональных рецептур БВЦА. Совместное использование щелочных затворителей (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + NaOH) позволит не только замедлить схватывание на определенное время, но и снизить стоимость щелочного компонента.

Таблица 7.3 – Влияние удельной поверхности порошков на свойства БВЦА

№ состава	Минеральный порошок	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /кг	СК, %	НГ, %	Сроки схватыв. час–мин	Прочность на сжатие, МПа		
						7сут.	28сут.	60 сут.
аспирац. пыль (75%) + клинкер. пыль (15%) + мин. порошок 10% + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + NaOH								
1	Вулканический туф	350	–	52,0	$\frac{00-57}{01-32}$	13,0	23,1	30,2
2		534	–	53,2	$\frac{01-47}{01-16}$	14,2	24,5	32,3
3		350	1	43,2	$\frac{02-56}{03-42}$	13,9	23,8	31,0
4		534	1	44,6	$\frac{02-46}{03-26}$	15,4	25,7	34,9
5	Барханный песок	480	–	53,4	$\frac{00-54}{01-58}$	12,1	21,3	28,0
6		850	–	54,6	$\frac{00-42}{01-37}$	13,6	23,7	29,8
7		480	1	45,0	$\frac{03-01}{04-18}$	13,3	24,4	29,5
8		850	1	46,1	$\frac{02-51}{03-58}$	15,4	26,9	32,5
9	Мергель	476	–	51,4	$\frac{00-59}{01-29}$	13,5	23,0	31,0
10		825	–	52,2	$\frac{00-44}{01-11}$	15,4	24,5	33,4
11		476	1	42,0	$\frac{02-51}{03-33}$	14,8	23,9	32,4
12		825	1	43,1	$\frac{02-37}{03-14}$	17,6	26,7	35,9
мергель 700 °С (75%) + клинкер. пыль (15%) + мин. порошок 10% + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + NaOH								
13	Вулканический туф	350	–	36,0	$\frac{01-00}{01-49}$	14,8	31,9	37,7
14		534	–	36,5	$\frac{00-51}{01-34}$	15,2	32,7	38,6

№ состава	Минеральный порошок	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /кг	СК, %	НГ, %	Сроки схватыв. час–мин	Прочность на сжатие, МПа		
						7сут.	28сут.	60 сут.
15		350	1	27,1	<u>02-58</u> 03-49	15,3	32,8	39,0
16		534	1	27,5	<u>02-52</u> 03-41	16,4	33,8	39,5
17	Барханный песок	480	–	32,5	<u>01-06</u> 02-14	13,0	25,6	29,2
18		850	–	32,9	<u>01-00</u> 02-06	14,4	26,7	30,9
19		480	1	23,4	<u>02-56</u> 04-00	14,7	26,8	32,6
20		850	1	23,9	<u>02-50</u> 03-51	15,8	27,6	33,1
21	Мергель	476	–	33,0	<u>01-03</u> 01-54	16,0	32,1	40,0
22		825	–	33,5	<u>00-53</u> 01-37	16,5	32,7	41,9
23		476	1	24,1	<u>02-53</u> 03-49	17,2	33,6	43,5
24		825	1	24,5	<u>02-46</u> 03-36	18,1	34,1	45,6
контрольные образцы								
25	Аспирационная пыль	280	–	63,0	<u>00-34</u> 00-51	13,9	22,5	29,2
26	Мергель 700 °С	320	–	46,1	<u>00-42</u> 00-58	15,4	32,0	36,0
27	Аспирационная пыль	280	1	42,5	<u>01-32</u> 02-12	16,7	26,0	35,1
28	Мергель 700 °С	320	1	31,0	<u>01-37</u> 02-16	17,5	34,6	43,9

Анализируя большой объем проведенных экспериментальных исследований было установлено, что повышение удельной поверхности минерального порошка приводит к незначительному повышению потребности в щелочном растворе, а использование смешанного затворителя  $Na_2SiO_3 + NaOH$  в соотношении 80:20% компенсирует этот расход, понижая показатель НГЦТ примерно на 20%, а введение в смесь сульфаниловой кислоты содействует этому еще на 8–10%, сроки схватывания замедляются более чем на 2 часа. Все исследуемые составы первые 7 суток слабо набирают прочность на сжатие составила 13,0 –18,1 МПа.

Существенный прирост прочности наблюдается на 28 сутки в составах с применением минеральных порошков 40 минутного помола 26,9 – 33,6 МПа и в образцах с использованием сульфаниловой кислоты. БВЩА с использованием аспирационной пыли показали максимальную активность 26,7 на 28 сутки и 35,9 МПа на 60 сутки, а на термоактивированном мергеле – 34,1 МПа и 45,6 МПа соответственно, что примерно на 10% выше, чем у контрольных образцов.

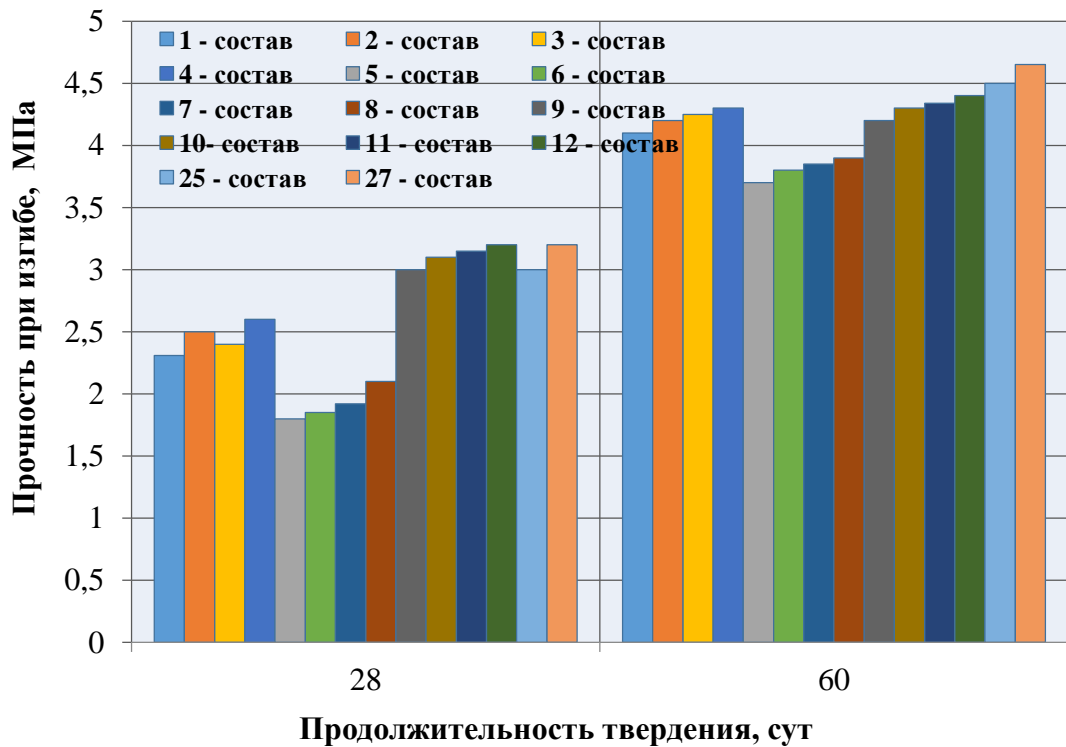


Рисунок 7.4 – График зависимости предела прочности на изгиб от продолжительности твердения многокомпонентных систем «аспираторная пыль + клинкер. пыль – минеральный порошок –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ », при содержании минерального порошка 10 %

Предел прочности на изгиб в сравнении с предыдущими многочисленными испытаниями увеличился примерно на 4–5 %, на 28 сутки твердения многокомпонентных систем «аспираторная пыль – минеральный порошок –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ » он изменялся в пределах 2,1 – 3,2 МПа, на 60 сутки в составах с использованием сульфаниловой кислоты показал 4,5 МПа. В контрольном образце этот показатель составил 4,65 МПа, следовательно, наполнение системы за счет снижения концентрации активного компонента не способствует повышению этому параметра.

Предел прочности на изгиб в «термоактивированный мергель + клинкер. пыль – минеральный порошок –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ » немного иначе себя проявил, наполненные с использованием мергеля и вулканического туфа на всех

стадиях твердения не уступают в прочности контрольным образцам. Временное сопротивление изгибающим напряжениям на 28 сутки изменялось в пределах 2,1 – 3,4 МПа, на 60 сутки в составах с использованием сульфаниловой кислоты достигал 4,9 МПа.

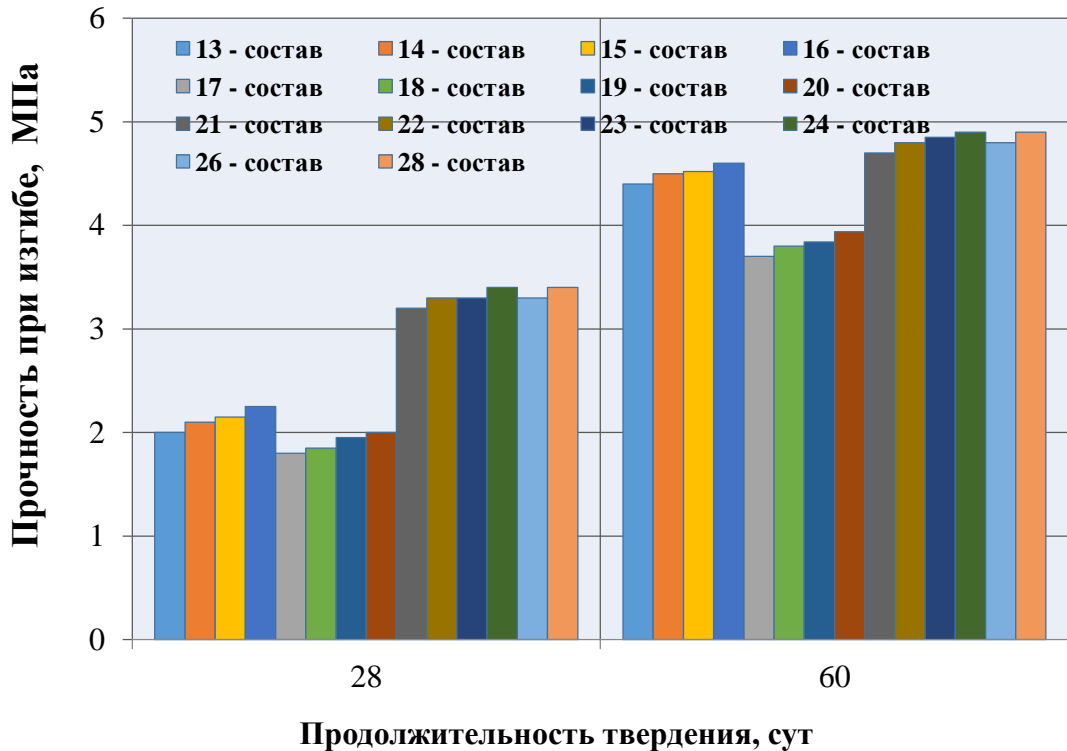


Рисунок 7.5 – График зависимости предела прочности на изгиб от продолжительности твердения многокомпонентных систем «термоактивированный мергель + клинкер. пыль – минеральный порошок –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ », при содержании минерального порошка 10 %

В контрольном образце этот показатель также составил 4,9 МПа, следовательно, наполнение системы за счет снижения концентрации активного компонента способствует повышению этому параметра. Использование минеральных порошков из барханного песка в вяжущих связках показали  $R_{\text{изг}}$  3,7 – 3,94 МПа.

Составы с использованием минерального порошка из мергеля можно считать оптимальными, в связке с щелочным затворителем и реакционноспособным компонентом показали достаточно хорошие результаты, даже в вяжущих системах «аспирационная пыль + клинкер. пыль – минеральный порошок –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ » тонкодисперсная составляющая способствует образованию более плотной и непроницаемой структуры цементного камня.

Таким образом, получены рецептуры бесклинкерных наполненных

вяжущих щелочной активации, варьируя рецептурно–технологическими факторами можно создавать прочные и долговечные строительные композиты на основе предлагаемых составов, а использование техногенных отходов цементной промышленности и некондиционных мелких песков позволит вносить определенную лепту в экологическую безопасность региона.

## **7.2 Разработка составов строительных растворов на бесклинкерных вяжущих щелочной активации с применением природного и вторичного сырья**

Для разработки составов строительных растворов на БВЩА с использованием алюмосиликатных добавок техногенного и природного происхождения за основу были приняты технологические мероприятия получения «классического» шлакощелочного бетона и раствора, имеющие большую историю использования в бесклинкерной технологии. Для получения строительных растворов использовались тщательно подобранные компоненты, в качестве вяжущих связок применялись реакционноспособные порошки из аспирационной и клинкерной пыли, окремненного мергеля, подвергнутого механической и термической обработке при температуре 700 °С, минеральных порошков, полученных 20 и 40 минутным помолом вулканического туфа, мергеля и барханных песков, щелочной активатор в виде натриевого жидкого стекла с силикатным модулем 2,8 и плотностью 1420 кг/м<sup>3</sup>, раствора едкого натра плотностью 1250 кг/м<sup>3</sup> (см. таблица 7.3). Особое внимание уделяется заполнителю, так как местный ресурс богат мелкими некондиционными песками, не имеющими практического применения в строительстве, искусственными песками, полученными в результате дробления горных пород. В результате сравнительного анализа в качестве мелкого заполнителя решено было использовать местные барханные пески Шелковского месторождения, считающиеся не пригодными для производства бетонов и растворов на портландцементе, из-за повышенного содержания глинистых, илистых и пылевидных примесей и низкого модуля крупности, но для бесклинкерной технологии композитов щелочной активации этот недостаток можно не учитывать, так как глинистые частицы алюмосиликатной природы будут только благоприятствовать процессам формирования структуры и прочности; и кварцевый песок Червленского месторождения, являющийся из всего ассортимента песков наиболее применяемым в при производстве строительных композитов. Основные физические свойства мелкого заполнителя различных месторождений приведены в таблице 7.4.

Анализируя полученные результаты, можно констатировать, что Червленский песок по модулю крупности можно отнести к категории мелких, но

насыпная плотность его составила 1532 кг/м<sup>3</sup>, что позволяет его считать рекомендуемым для строительства, а барханные пески являются тонкими, насыпная плотность меньше 1500 кг/м<sup>3</sup>, да к тому же содержание глинистых и пылевидных фракций в количестве 5,4%, что относит данный заполнитель к разряду некондиционных.

Таблица 7.4 – Основные характеристики мелкого заполнителя

Кварцевый песок Червленского месторождения						
Наименование показателя	Значение показателя					
Размер сит, мм	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	< 0,16
Частные остатки, %	1,5	4,5	15,4	44,6	32,2	1,8
Полные остатки, %	1,5	6,0	21,4	66,0	98,2	
Модуль крупности	1,9 (мелкий)					
Содержание пылевидных и глинистых частиц, %	1,93					
Истинная плотность зерен, кг/м <sup>3</sup>	2621					
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	1532					
Пустотность песка, %	41,4					
Барханный песок Шелковского месторождения						
Размер сит, мм	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	< 0,16
Частные остатки, %	–	3,5	2,7	3,1	31,7	59
Полные остатки, %	–	3,5	6,2	9,3	41,0	
Модуль крупности	0,6 (тонкий)					
Содержание пылевидных и глинистых частиц, %	5,4					
Истинная плотность зерен, кг/м <sup>3</sup>	2650					
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	1390					
Пустотность песка, %	48					

Разрабатывая составы строительных растворов с использованием вяжущих связок щелочного затворения, состоящим из многокомпонентной системы «реакционноспособный компонент (РК) – минеральный порошок (МП) – щелочной активатор» необходимо учитывать, что моделируемые композиции должны соответствовать требованиям, предъявляемым ко всем растворам в целом, как к штукатурным, так и к кладочным, отделочным, ремонтным и т.д.

Это в первую очередь, необходимая пластичность раствора, так как важно обеспечить удобоукладываемую массу для заполнения пустот и неровностей на различных поверхностях; прочность и адгезионное сцепление раствора с

кирпичным или бетонным основанием, обязательные критерии, в противном случае не избежать деформаций вплоть до разрушения ограждений; сохраняемость растворной смеси для предотвращения преждевременного схватывания раствора до его использования после приготовления [70–73].

Исследуемая многокомпонентная система достаточно активная, так как в вяжущей связке все составляющие вносят свою долю реакционной активности, поэтому необходимо исследовать все возможные факторы воздействия для получения строительных композитов заданных параметров. Поэтому на первом этапе необходимо провести исследования влияния удельной поверхности, вида минерального порошка, условий твердения на свойства строительных растворов щелочной активации (СРЩА).

Для приготовления строительных растворов использовали Червленский песок, соотношение (активный + минеральный порошки) к заполнителю составило 1:2, клинкерная пыль вводилась в количестве 15% в составе порошков, щелочной затворитель применялся смешанный, отношение щелочной раствор (ЩР) к реакционноспособному компоненту изменялось в зависимости от природы и удельной поверхности наполнителя, результаты испытаний представлены в таблице 7.5.

Таблица 7.5 – Влияние удельной поверхности, вида минерального порошка, условий твердения на свойства СРЩА

№ состава	Минеральный порошок	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /кг	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	ЩР/РК	Прочность на сжатие 28 сут., МПа		
					+20 °С	+50 °С	в воде +20 °С
аспирационная пыль (75%) + клинкер. пыль (15%) + мин. порошок (10%) + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + NaOH							
1	Вулканический туф	350	1970	0,55	12,1	15,6	16,2
2		534	1976	0,56	13,7	16,9	17,4
3	Барханный песок	480	1941	0,54	10,0	12,4	13,0
4		850	1946	0,55	11,5	13,5	14,1
5	Мергель	476	1973	0,52	13,2	16,1	16,5
6		825	1980	0,53	14,5	17,2	17,9
мергель 700 °С (75%) + клинкер. пыль (15%) + мин. порошок (10%) + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + NaOH							
7	Вулканический туф	350	1965	0,37	12,7	16,2	16,6
8		534	1971	0,38	13,8	17,1	17,8
9	Барханный песок	480	1938	0,34	10,6	12,7	13,5
10		850	1940	0,35	12,1	13,8	14,9
11	Мергель	476	1965	0,35	13,5	16,5	17,2
12		825	1975	0,36	15,0	17,6	18,3



Проведенные исследования показали, что свойства строительных растворов щелочной активации зависят от удельной поверхности минерального порошка, от условий твердения и вида минеральных порошков. Установлено, что с увеличением удельной поверхности минеральных порошков наблюдается повышение плотности и прочности раствора. Плотность раствора на основе вяжущей связки «аспирационная пыль (75%) + клинкер. пыль (15%) + мин. порошок (10%) +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  +  $\text{NaOH}$ » изменяется с повышением температуры и при твердении в воде, в образцах с использованием мергеля, плотность раствора изменялась в пределах 1970 – 1980 кг/м<sup>3</sup>. Строительные растворы с использованием вяжущего «мергель 700 °С + клинкер. пыль + мергель 10% +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  +  $\text{NaOH}$ » имеют плотность немного меньшую в пределах 1965 – 1975 кг/м<sup>3</sup>, в зависимости от условий твердения. СРЩА с использованием термообработанного мергеля ( $S_{\text{уд}} = 526 \text{ м}^2/\text{кг}$ ) в сочетании с минеральными порошками 20 и 40 минутного помола создают плотную упаковку частиц порошкообразной составляющей, плотность этих систем немного ниже в сравнении с аспирационной пылью ( $S_{\text{уд}} = 280 \text{ м}^2/\text{кг}$ ). Аспирационная пыль при смешивании с тонкодисперсным порошком аналогично образует достаточно плотную структуру.

Условия твердения образцов непосредственно влияют на набор прочности, водное твердение раствора наиболее благоприятно, использование минеральных порошков из вулканического туфа и мергеля показали более высокие показатели прочности в связке как с аспирационной пылью 17,4 – 17,9 МПа, так и термоактивированным мергелем 17,8 – 18,3 МПа на 28 сутки водного твердения. Повышение температуры при твердении также ускоряет процесс набора прочности, во всех исследуемых многокомпонентных системах наблюдается повышение прочности.

Таким образом, условия твердения, гранулометрический состав вяжущей составляющей, минералогический и химический составы порошков все это в целом влияет на свойства строительных растворов щелочного затворения. Но если сравнивать затраты на подготовку вяжущего, то конечно предпочтение нужно отдать строительным растворам на основе системы «аспирационная пыль (75%) + клинкер. пыль (15%) + мин. порошок (10%) +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  +  $\text{NaOH}$ », ведь по прочности они незначительно уступают растворам с использованием термообработанного мергеля, к тому же присутствует экономический и экологический аспект.

Получение строительных растворов щелочного затворения требует исследования таких важных для этой продукции технических показателей как подвижность и сохраняемость растворной смеси, адгезия с кирпичной или бетонной основой. Составы строительных растворов подбирались с учетом

исходных свойств применяемых сырьевых компонентов.

Расход мелкого заполнителя и щелочного затворителя определялся опытным путем, образцы после распалубки твердели сутки в сушильном шкафу при температуре 50 °С, после чего определенные партии выдерживали в различных условиях для выявления оптимальных составов. Минеральные порошки использовали 40 минутного помола, так как результаты проведенных исследований подтвердили эффективность образцов с их использованием, способствующей более плотной упаковке межпорового пространства в теле растворного образца. В вяжущих связках на основе аспирационной пыли применяли минеральный порошок из мергеля, а на основе термоактивированного мергеля минеральный порошок из вулканического туфа, барханный песок в виде порошка на данном этапе не использовался. Для приготовления растворов применялись натриевое жидкое стекло, гидроксид натрия в соотношении 80:20%. Строительные растворы готовились из кварцевых песков Червленского и барханных Шелковского месторождений, состав цементно–песчаного отношения был принят 1:1, 1:2 и 1:3. Составы и свойства растворной смеси до затвердевания приведены в таблице 7.6.

Удобоукладываемость или подвижность растворных смесей является немаловажным показателем и определяется он погружением эталонного конуса массой 300 грамм в свежеприготовленную растворную массу. Результаты исследований показали, что формовочные смеси состава 1:1 с использованием барханных песков и реакционноактивных порошков из аспирационной пыли и термообработанного мергеля можно считать подвижными 4 – 8 см, марка по подвижности Пк 2. Следует отметить, что подвижность смесей на термоактивированном мергеле 4 см, причиной этому быстрое схватывание формовочной массы. Строительные растворные смеси из барханного песка составы 3, 4, 7, 8 показали показатель подвижности выше, чем в составах на кварцевом песке, наблюдалась хорошая удобоукладываемость, пластичность, расслоения смеси не наблюдалось, такой эффект обусловлен присутствием пылевидной и глинистой фракций. Растворные смеси с использованием кварцевого песка Червленского месторождения, на аспирационной пыли, показали показатель подвижности 7 см (Пк 2), отделения жидкой фазы не наблюдалось.

Таблица 7.6 – Составы и свойства растворяемых смесей на основе БВЦА

№ состава	Состав В:З	Расход компонентов растворяемой смеси, кг/м <sup>3</sup>									Характеристики растворяемой смеси			Особенности растворяемой смеси
		Минеральный порошок		Активный порошок			Мелкий наполнитель		Щелочной раствор		Плотность растворяемой смеси, кг/м <sup>3</sup>	Глубина погружения конуса, см	Сохраняемость, мин.	
		Вулканический туф	Мергель	Аспирационная пыль	Клинкерная пыль	Мергель 700 °С	Червленский песок	Барханный песок	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	NaOH				
1.	1:1	70		494	105		1045		272	68	2093	7 (Пк2)	33	Трудно отлипает от инструментов
2.			71	502	105		1045		264	66	2091	7 (Пк2)	31	
3.	1:1	71		498	105			1020	248	62	2044	8 (Пк2)	35	
4.			71	502	105			1020	244	61	2042	8 (Пк2)	37	
5.	1:1	71			105	498	1040		280	70	2112	4 (Пк1)	25	
6.			71		105	502	1040		276	69	2110	4 (Пк1)	25	
7.	1:1	71			105	502		1040	244	61	2064	5 (Пк2)	28	
8.			72		105	612		1040	240	60	2061	5 (Пк2)	30	
9.	1:2	38		285	57		1360		248	62	2059	6 (Пк2)	64	Плохо отлипает от
10.			39	294	57		1360		240	60	2057	6 (Пк2)	62	
11.	1:2	38		290	57			1333	224	56	2006	7 (Пк2)	62	
12.			39	296	57			1333	220	55	2004	7 (Пк2)	61	

№ состава	Состав В:З	Расход компонентов растворной смеси, кг/м <sup>3</sup>									Характеристики растворной смеси			Особенности растворной смеси
		Минеральный порошок		Активный порошок			Мелкий заполнитель		Щелочной раствор		Плотность растворной смеси, кг/м <sup>3</sup>	Глубина погружения конуса, см	Сохраняемость, мин.	
		Вулканический туф	Мергель	Аспирационная пыль	Клинкерная пыль	Мергель 700 °С	Червленский песок	Барханный песок	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	NaOH				
13.	1:2	43			64	324	1383		208	52	2084	4 (Пк1)	47	Легко отливает от инструментов
14.			43		64	329	1383		204	51	2081	4 (Пк1)	47	
15.	1:2	43			64	326		1350	192	48	2030	5 (Пк2)	45	
16.			44		64	331		1350	188	47	2028	5 (Пк2)	46	
17.	1:3	17		127	25		1490		264	66	1998	4 (Пк1)	122	
18.			17		129	25		1490		262	65	1996	4 (Пк1)	
19.	1:3	17		133	25			1470	256	64	1974	5 (Пк2)	120	
20.			17		133	25		1470	254	63	1974	5 (Пк2)	119	
21.	1:3	18			27	139	1540		264	66	2064	3 (Пк1)	113	
22.			18			27	136	1590		263	65	2061	3 (Пк1)	
23.	1:3	17			27	136		1510	264	66	2025	4 (Пк1)	109	
24.			18			27	137		1510	261	65	2020	4 (Пк1)	108

**Примечание:** строительные растворы приготавливались состава В : З = вяжущая связка : заполнитель

Свойства растворов исследовались на протяжении 28 суток, результаты испытаний представлены в таблице 7.7. Плотность не схватившейся растворной смеси изменялась в зависимости от применяемого реакционноспособного порошка, вида мелкого заполнителя и состава растворной массы. Использование аспирационной пыли в сочетании с кварцевым песком в растворных смесях (составы 1:1) привело к увеличению плотности до  $2093 \text{ кг/м}^3$ , а использование барханного песка в этой связке способствовало снижению плотности до  $2042 \text{ кг/м}^3$ . Показатели плотности особо не изменялись в зависимости от природы минерального наполнителя, вулканический туф и мергель, одинаково влияют на этот параметр. Термоактивированный мергель в вяжущей связке приводит к увеличению плотности растворной смеси до  $2110 - 2112 \text{ кг/м}^3$ . Следует отметить, что в составах 1:1 присутствует невысокая сохраняемость первоначальной подвижности массы, и в результате затруднительно будет в промышленных условиях готовить большие объемы подобных смесей, из-за риска преждевременного схватывания.

В растворных смесях состава 1:2 (рецептуры 9–16) наблюдалось снижение расхода щелочного затворителя, что объясняется уменьшением доли вяжущей порошкообразной составляющей, и это присутствовало даже в составах с использованием в качестве заполнителя барханных песков. Подвижность по погружению конуса показала 4 – 6 см на кварцевых песках Червленского месторождения и 5 – 7 см на барханных песках. Значения плотности растворной смеси до затвердевания понизилось до  $2004 - 2059 \text{ кг/м}^3$ . Удобоукладываемость и пластичность масс позволяют использовать предлагаемые составы растворных смесей для кладочных и штукатурных работ.

В растворных смесях состава 1:3 (рецептуры 17 – 24) явно ощущался дефицит реакционноактивных порошков из аспирационной пыли и термообработанного мергеля, раствор щелочного затворителя увеличился, плотность формовочной массы уменьшилась до  $1974 - 2064 \text{ кг/м}^3$ . Удобоукладываемость смеси ухудшилась, пластичность уменьшилась, подвижность по погружению эталонного конуса составила 3 – 4 см (Пк 1), конечно же это обусловлено невысоким расходом активной порошкообразной составляющей в составе вяжущей связки.

Сохраняемость растворной массы изменялась в зависимости от многих факторов, в первую очередь, от консистенции состава, в рецептурах 1 – 8 этот показатель был минимальный в пределах 25 – 33 минут, конечно же это обусловлено высоким содержанием активной составляющей. В следующих рецептурах при увеличении расхода мелкого заполнителя (1:2; 1:3) сохраняемость увеличивалась от 45 минут 1,5 часов. Во – вторых, природой реакционных и минеральных порошков, термоактивированный мергель в

Таблица 7.7 – Составы и свойства строительных растворов на основе БВЦА

№ состава	Состав В:3	Плотность раствора, кг/м <sup>3</sup>			Водопоглощение по массе %	Прочность на сжатие, МПа, при t = 20 ± 2 °С		Марка раствора	Адгезионная прочность, МПа на 28 сутки	
		2 сут.	7 сут.	28 сут.		7 сут.	28 сут.		бетон. основа	кирпич. основа
1.	1:1	2090	2075	2024	3,1	9,2	14,6	M150	0,641	0,686
2.		2088	2073	2022	3,2	9,4	14,7	M150	0,634	0,678
3.	1:1	2041	2026	1975	3,5	7,5	12,3	M100	0,632	0,670
4.		2038	2022	1971	3,5	6,4	11,8	M100	0,640	0,681
5.	1:1	2108	2093	2042	3,3	9,7	14,8	M150	0,626	0,631
6.		2107	2091	2040	3,4	9,8	15,0	M150	0,627	0,601
7.	1:1	2060	2044	1994	3,6	7,4	12,4	M100	0,601	0,611
8.		2058	2042	1991	3,7	7,8	12,7	M100	0,612	0,616
9.	1:2	2057	2042	1990	2,7	8,4	14,0	M150	0,708	0,627
10.		2056	2040	1991	2,6	8,5	14,2	M150	0,713	0,631
11.	1:2	2004	1988	1938	3,0	8,0	13,4	M150	0,698	0,619
12.		2001	1985	1934	3,1	8,1	13,5	M150	0,700	0,620
13.	1:2	2081	2066	2015	2,6	9,9	15,1	M150	0,723	0,716
14.		2078	2062	2010	2,5	9,8	15,0	M150	0,730	0,722
15.	1:2	2028	2011	1960	3,3	8,4	13,6	M150	0,695	0,691
16.		2026	2009	1958	3,2	9,0	14,0	M150	0,701	0,698
17.	1:3	1995	1978	1927	7,6	2,2	9,3	M75	0,630	0,634
18.		1993	1978	1925	7,5	2,3	9,4	M75	0,632	0,630

№ состава	Состав В:З	Плотность раствора, кг/м <sup>3</sup>			Водопоглощение по массе %	Прочность на сжатие, МПа, при t = 20 ± 2 °С		Марка раствора	Адгезионная прочность, МПа на 28 сутки	
		2 сут.	7 сут.	28 сут.		7 сут.	28 сут.		бетон. основа	кирпич. основа
19.	1:3	1971	1954	1902	7,8	1,6	8,2	М75	0,625	0,629
20.		1970	1954	1900	7,8	1,7	8,4	М75	0,626	0,630
21.	1:3	2061	2045	1996	7,9	1,9	8,8	М75	0,628	0,636
22.		2058	2043	1993	7,7	2,0	9,0	М75	0,631	0,632
23.	1:3	2021	2005	1995	7,9	1,4	8,0	М75	0,624	0,630
24.		2017	2000	1949	7,8	1,5	8,2	М75	0,626	0,629

**Примечание:** строительные растворы приготавливались состава В : З = вяжущая связка «активный порошок – клинкерная пыль – минеральный порошок – (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + NaOH)»: заполнитель

комплексе с клинкерной пылью и тонкодисперсным мергелем приводит к быстрому твердению системы – 25 минут. В – третьих, вид заполнителя, его гранулометрия, минералогия влияет на сохраняемость растворной смеси, на барханном песке – 28 – 35 минут, на кварцевом 25 – 33 минут (рисунок 7.6). Следовательно, полученные составы растворных смесей в зависимости от консистенции и технологических свойств можно использовать в различных областях строительства, составы 1:1 – для проведения срочного ремонта конструктивных элементов зданий и сооружений; 1:2 и 1:3 – в кладочных и штукатурных работах.

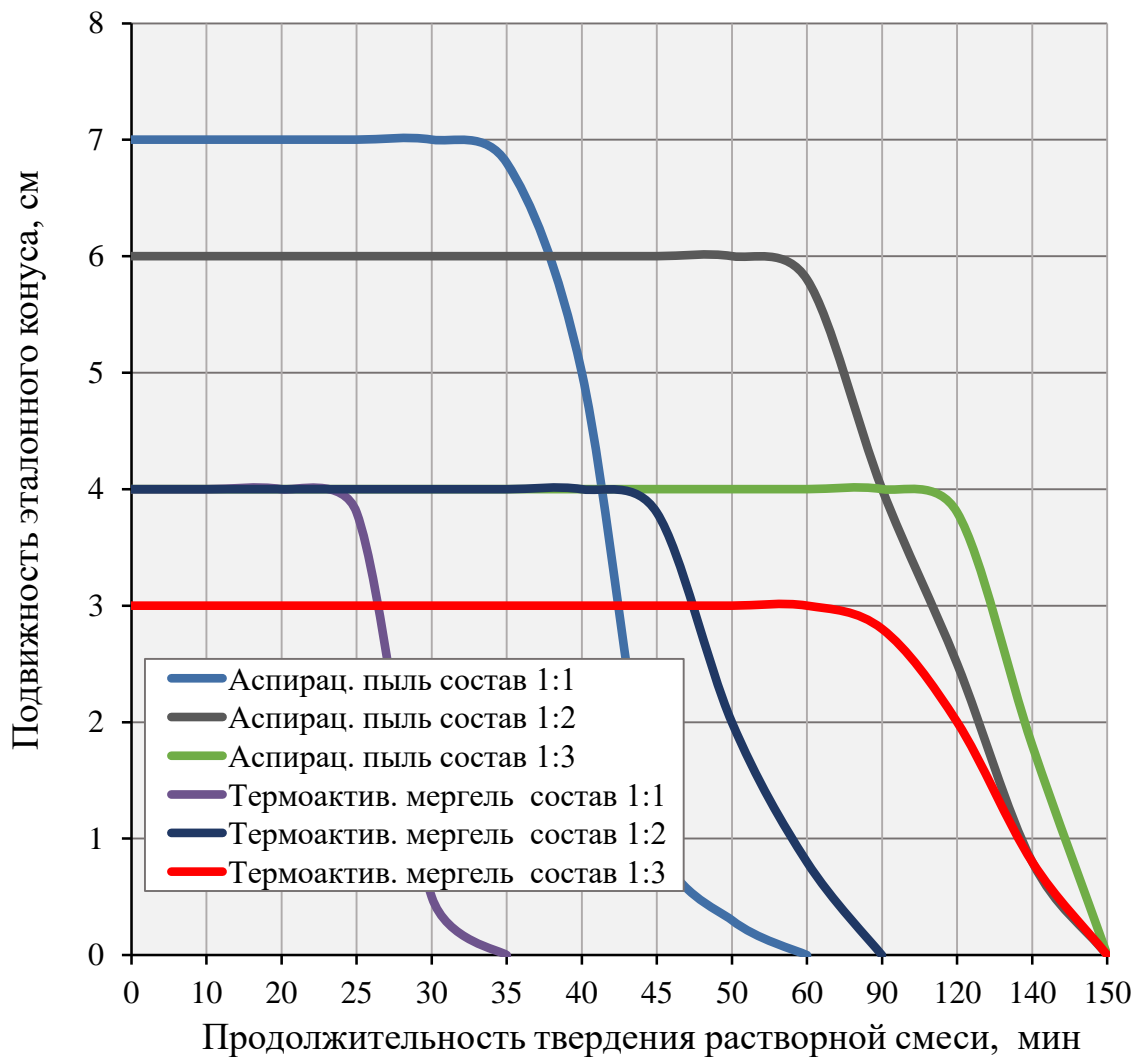


Рисунок 7.6 – Зависимость сохраняемости растворной смеси от количества и вида активного порошка

График зависимости сохранения первоначальной подвижности от продолжительности твердения растворной смеси показал, что составы на основе аспирационной пыли более удобоукладываемые, и жизнеспособность у них выше, в сравнении с формовочными массами на основе термоактивированного



мергеля. Наиболее рациональным является состав 1:2 на основе вяжущей связки «аспирационная пыль – клинкерная пыль – минеральный порошок – ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ )», так как подвижность сохраняется более 60 минут и в течение часа постепенно снижается. Следует заметить, что начало схватывания активных порошков, затворенных раствором натриевого жидкого стекла почти схожи, отличаются на несколько минут, но в системе «активный порошок – клинкерная пыль – минеральный порошок – ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ )» они проявили резкое различие в свойствах, растворные смеси на основе термоактивированного мергеля в составах 1:1 через 25 минут теряют подвижность, а на основе аспирационной пыли через 36 минут. При дальнейшем повышении доли заполнителя сохраняемость в такой же аналогии изменяется.

В результате протекания процессов кристаллизации и формирования структуры из разработанных рецептур растворных смесей (таблица 7.6) были получены образцы строительных растворов, которые твердели в нормальных условиях, ближе к естественным, при температуре  $20 \pm 2$  °С и влажности 30 – 40 %. С момента приготовления образцов –кубов размером 7 см проводилось исследования их свойств, измерялась их подвижность по погружению эталонного конуса, наблюдалась сохраняемость первоначальной подвижности, но особое внимание заострилось на плотности как свежеприготовленной растворной смеси, так и раствора после затвердевания. В результате проведения сравнительного анализа этого параметра, можно наблюдать нехарактерные признаки изменения плотности, в период до кристаллизации она максимальна в составах 1:1, что вероятно обусловлено высоким содержанием тонкодисперсной фракции активных компонентов многокомпонентной системы; вяжущая связка и мелкий заполнитель находятся в равных долях, но объемный вес вяжущего в целом превышает объем песка.

Плотность в составах 1:2 и 1:3 постепенно понижается с связи уменьшением доли вяжущей связки «активный порошок – клинкерная пыль – минеральный порошок – ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ )», в составах с использованием барханных песков это проявляется в большей мере, что является следствием невысокой насыпной плотности.

После распалубки образцов, на вторые сутки плотность СРЩА во всех исследуемых составах уменьшилась 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 %), ведь раствор натриевого жидкого стекла является водным, и в результате сложных

преобразований в многокомпонентной системе происходит формирование структуры, в которой катализаторами являются и доля воды, и углекислота воздуха, и катионы щелочных металлов.

На первом этапе адсорбционная диспергация приводит к разрушению ионных и ковалентных связей в системах  $R - O$  и  $Si - O - Si$  и  $Al - O - Al$  с образованием щелочных диспергационно-коагуляционных растворов, катионы щелочных металлов повышают основность рН среды до 15–16, а это деструктурирует алюмосиликаты  $Si - O - Si$  и  $Al - O - Al$  активных порошков, в результате этих процессов и происходит первоначальное повышение плотности.

Уменьшение плотности на вторые сутки связано с процессами коагулирования щелочных алюмокремнезелей в результате катионного обмена  $2Na^+ \leftrightarrow Ca^{2+}$  и кристаллизации первичных новообразований переменного характера. И окончательное снижение плотности обусловлено развитием твердых фаз, приводящее к формированию прочного кристаллического сростка.

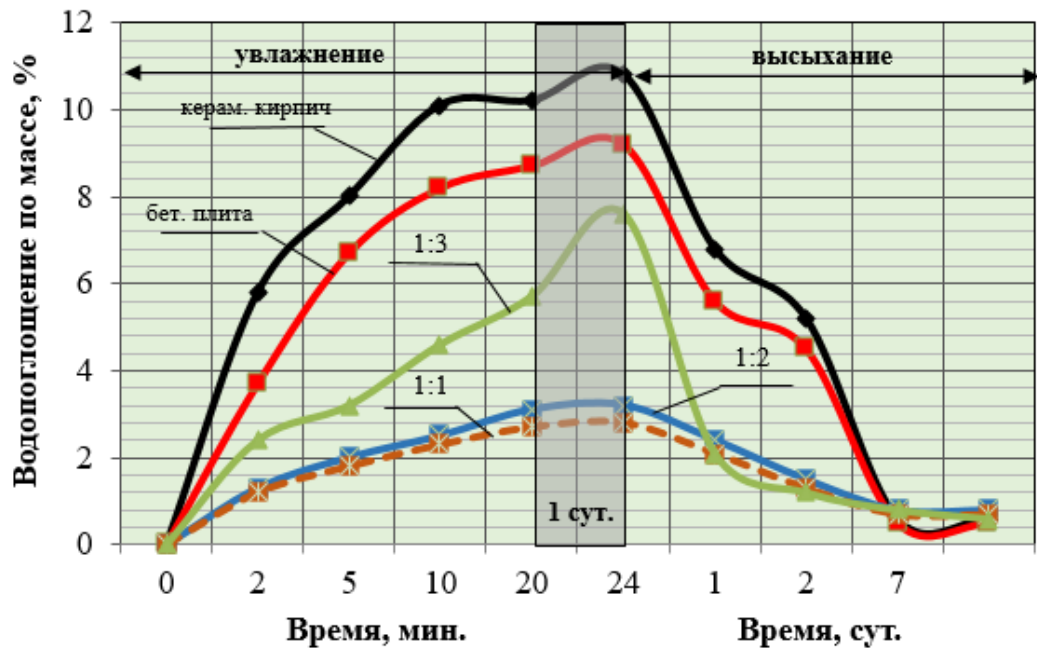
Исследуя свойства строительного раствора необходимо учитывать, что твердеть, набирать свойства и использоваться в качестве материала он будет в тесном контакте с подложкой, либо с бетонной, либо кирпичной или каким-то другим основанием. Поэтому для оценивания строения поровой структуры образцов раствора на основе БВЩА следует и иметь представление о поровом пространстве будущих оснований, являющихся источниками аккумуляции определенного количества влаги [249 – 255]. Внутреннее строение пор, капилляров, пустот можно исследовать по динамике водонасыщения и дальнейшего высыхания.

Предлагаемая методика заключается в полном погружении в воду предварительно высушенных и взвешенных образцов СРЩА (36 образца 28 суточного возраста) и периодическом взвешивании для выявления изменений в массе (рисунок 7.7). Динамика высыхания изучалась на тех же самых образцах, которые подвергались сушке после 24 часов водонасыщения. Образцы исследовались только на заполнителе из Червленского песка.

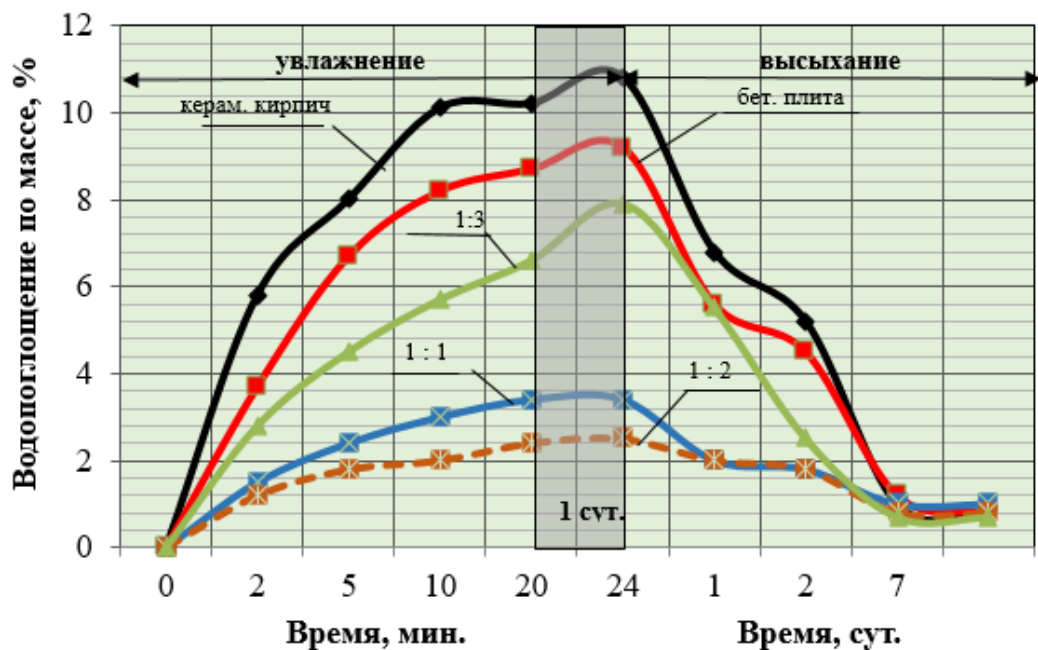


Рисунок 7.8 – Образцы СРЩА составов 1:1, 1:2, 1:3 в процессе водонасыщения и последующего взвешивания

Эксперимент проводился в лабораторных условиях при температуре  $20 \pm 2$  °С и относительной влажности 30 – 40 %, результаты показаны на рисунке 7.9.



а)



б)

Рисунок 7.9 – Динамика водопоглощения и высыхания образцов строительного раствора; а) – аспирационная пыль; б) – термоактивированный мергель

Строительный раствор на основе вяжущего щелочной активации можно считать плотным материалом, и по динамике поглощения жидкости на определенных промежутках времени можно судить о поровой структуре композита. 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. 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 ( $\sim 1,5\text{нм}$ ) цементного камня. Следовательно, суммарный показатель водопоглощения характеризует количественные параметры пористости композита.

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.

Анализ результатов эксперимента показал существенную разницу в поровом строении исследуемых образцов. Образцы из портландцементного бетона и керамического кирпича имеют в преобладании количество открытой пористости и сообщающихся капиллярных пор, остаточная влажность незначительна в итоге и характеризует сравнительно невысокую долю мелких гелевых и контракционных пор. Именно остаточная влага в мелких, микроскопических порах и будет аккумулировать необходимую влажность раствору в процессе совместного твердения.

Динамика водонасыщения образцов СРЦА на основе исследуемых активных порошков состава 1:3 немного схожа с выше описанными образцами, установлено наличие капиллярных пор, определяемое начальным 20 минутным насыщением жидкости и по показателю остаточной влажности присутствие небольшого количества переходных микропор радиусом  $50\text{—}1000\text{Å}$  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 контракционными микропорами и гелевыми цементного камня, которые являются безопасными в процессе эксплуатации строительных композитов.

Еще одним достаточно важным показателем, необходимым для получения прочной и долговечной конструкции является адгезионная прочность строительного раствора к основному материалу. Методика исследования адгезии раствора проводилась согласно ГОСТ 31356–2013 Смеси сухие строительные на цементном вяжущем. Методы испытаний [87]. 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 (рисунок 7.11), на которые равномерно укладывали разработанные составы растворных смесей составов 1:1, 1:2 и 1:3, толщина массы оставалась постоянной и составляла 1 см. Прочность на отрыв измеряли с помощью прибора – Адгезиметр Е142, для этого на образцы СРЩА заданного размера приклеивали эпоксидным клеем металлический штамп с анкером для крепления к прибору. Алгоритм проведения испытаний представлен на рисунках 7.10 и 7.11.

По характеру отрыва СРЩА можно судить о контактной зоне «строительный раствор – основание» и в зависимости от этого предложено 3 схемы разрушения [388]:

- 1) Схема А – отрыв по зоне контакта «раствор – основание», в этом случае адгезионная прочность в зоне соприкосновения меньше сил сцепления раствора и основания;
- 2) Схема Б – отрыв произошел по линии раствора, в этом случае адгезия в зоне контакта и основания больше прочности самого раствора;
- 3) Схема В – отрыв зафиксирован по основанию, в этом случае прочность раствора и в зоне контакта преобладает прочность основания.



a)





б)

Рисунок 7.10 – Подготовка лабораторного стенда для проведения испытаний на адгезию; а – бетонная плита с образцами; б – кирпичная стена с образцами







Рисунок 7.11 – Проведение испытаний на отрыв СРЩА от бетонного основания







Рисунок 7.12 – Проведение испытаний на отрыв СРЩА от кирпичной стены

Проведя визуальный осмотр образцов на вяжущих связках «активный + минеральный порошки 10% +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  +  $\text{NaOH}$ » после испытания, можно констатировать, что характер отрыва СРЩА всех исследуемых составов 1:1, 1:2 и 1:3 от бетонного основания происходит по схеме Б, но в составе 1:3 в процессе отрыва по контуру обнаружена прослойка бетонной плиты. Характер отрыва СРЩА составов 1:1, 1:2 и 1:3 от кирпичной стены происходит также по схеме Б, но в составе 1:1 в процессе отрыва местами по контуру образца вырвана некоторая доля кирпичной кладки, следовательно, на поверхностных слоях раствора, где контакт с углекислотой максимальный прочность растворной части выше, чем в теле массива (рисунок 7.12).

Таким образом, при изучении характера разрыва образцов СРЩА установлено, 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 0,601 – 0,722 МПа, а если судить конкретно по составам, то растворы на вяжущей связке «мергель 700°C + клинкерная пыль – мергель 10% +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  +  $\text{NaOH}$ » состава 1:2 на мелком заполнителе Червленского месторождения показали адгезию 0,73 МПа



с бетонной основой и 0,72 МПа с кирпичным основанием. Следует отметить, что при изучении адгезии СРЩА в зоне поверхностных слоев образцов с воздухом прочность выше, чем в самой растворной части, так как при взаимодействии щелочного раствора с углекислым газом:  $\text{Na}_2\cdot\text{SiO}_3 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Si}(\text{OH})_4 \downarrow + \text{Na}_2\text{CO}_3$  образуется гель кремниевой кислоты, ускоряющий процесс твердения и набора прочности материала.

Таким образом, разработаны составы строительных растворов щелочного затворения различных марок М75 – 150, подвижность растворной смеси марки П<sub>к</sub> 1 и П<sub>к</sub> 2, сохраняемость от 33 минут до 1,5 часа, высокой адгезионной прочности от 0,62 до 0,70 МПа. Получены составы растворов позволят выполнять широкий спектр работ, штукатурных, кладочных, так и требующих быстрого схватывания ремонтных. При правильном соблюдении предлагаемых рецептов и методики изготовления строительных растворов можно будет получить качественный и долговечный материал.

### **7.3 Разработка составов бетонных композитов на бесклинкерных вяжущих щелочной активации с применением природного и вторичного сырья**

#### **7.3.1 Изучение влияния компонентов бетонной смеси и технологических факторов на прочностные показатели бетона**

Технология бетонов на основе бесклинкерных вяжущих связок «активный порошок + минеральный порошок + щелочной затворитель» практически ничем не отличается от производства композитов на портландцементном вяжущем. Для разработки составов бетонных композитов на бесклинкерных вяжущих щелочной активации с применением некондиционного природного и вторичного сырья использовали предлагаемую в работе методику проектирования рецептов.

На процессы формирования структуры и свойств цементного камня влияют различные факторы, варьируя которыми можно получать материал определенного качества. В бетонной смеси доля заполнителя составляет  $\approx 80\%$ , поэтому необходимо исследовать влияние этого компонента на характеристики бетонного камня, подобрать наиболее оптимальное соотношение порошкообразной вяжущей связки «активный порошок + минеральный порошок» и мелкого заполнителя. Клинкерная пыль во всех составах оставалась постоянной 15%, в качестве минерального порошка использовался мергель в естественном состоянии 40 минутного помола  $S_{уд} = 825 \text{ м}^2/\text{кг}$ , щелочной затворитель применялся смешанный  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$  при соотношении 80:20%. Мелкий заполнитель использовался местный – кварцевый песок Червленского месторождения, характеристики приведены в таблице 7.4. Крупный заполнитель использовался Серноводского месторождения (ГУП «Чеченкарьеруправление») технические показатели

представлены в таблице 7.8.

Таблица 7.8 – Качественные показатели щебня фр. 5–20 мм Серноводского месторождения

№ п.п.	Наименование показателя		Значение показателя					
			1,25Д	Д	0,5(Д+d)	d	2,5	< 2,5
	Зерновой состав щебня	Подбор сит, номер сита	1,25Д	Д	0,5(Д+d)	d	2,5	< 2,5
		Размер сит, мм	25	20	12,5	5	2,5	–
		Частные остатки, %	0,0	5,2	46,0	40,8	6,8	1,2
		Полные остатки, %	0,0	5,2	51,2	92,0	98,8	100
		по ГОСТ 8267–93	≤ 0,5	≤ 10	30–60	90–100	95–100	–
	Прочность щебня (марка по дробимости)	Фр. 5–10 мм	1000					
		Фр. 10–20 мм	1000					
	Нас. плотность, кг/м <sup>3</sup>		1418					
	Истин. плотность, кг/м <sup>3</sup>		2688					
	Сред. плотность, кг/м <sup>3</sup>		2554					
	Содержание дробленых зерен, %		87,8					
	Содержание зерен пластинчатой (лещадной) и игловатой форм, %		9,5					
	Содержание зерен слабых пород,		7,2					
	Содержание пылевидных и глинистых частиц, %		0,75					
	Содержание глины в комках, %		нет					
	Пустотность щебня, %		42,8					

Для проведения эксперимента были приготовлены образцы кубы с размером 100 мм которые были подвергнуты тепловлажностной обработке 4+4+2 часа при температуре изотермической выдержки 95°C, на следующие сутки образцы распалубливались и хранились в естественных условиях 28 суток до испытания.

Рецептуры бетонов щелочного затворения приведены в таблице 7.9, результаты испытаний на определение влияния между мелким заполнителем и реакционным порошкообразным компонентом (РК) представлены в виде графика зависимости на рисунке 7.13.

Результаты исследования показали, что увеличении соотношения мелкого заполнителя к реакционному порошку наблюдалось вначале повышение прочностных показателей, но затем снижение, максимальное значение прочности у образцов с отношением М.З./РК равным 1,5 составило 40,3 МПа на связке из аспирационной пыли и немного выше 41,6 МПа с термообработанным мергелем.

Таблица 7.9 – Рецептуры бетонов щелочного затворения

№ состава	М.З. РК	Расход материалов на 1 м <sup>3</sup> бетона, кг/м <sup>3</sup>			
		Щебень	Песок M <sub>к</sub> = 1,9	РК	Щелочной раствор
аспирац. пыль (75%) + клинкер. пыль (15%) + мин. порошок (10%) + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + NaOH					
1	0,5	1100	400	800	560
2	1,0	1100	600	600	420
3	1,5	1100	720	480	336
4	2,0	1100	800	400	280
5	3,0	1100	900	300	180
6	4,0	1100	960	240	168
мергель 700 <sup>0</sup> С (75%) + клинкер. пыль (15%) + мин. порошок (10%) + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + NaOH					
7	0,5	1100	400	800	480
8	1,0	1100	600	600	360
9	1,5	1100	720	480	288
10	2,0	1100	800	400	240
11	3,0	1100	900	300	180
12	4,0	1100	960	240	144

**Примечание:** М.З. – расход мелкого заполнителя; РК – реакционный компонент (аспирац. пыль (75%) + клинкер. пыль (15%) + мин. порошок (10%)).

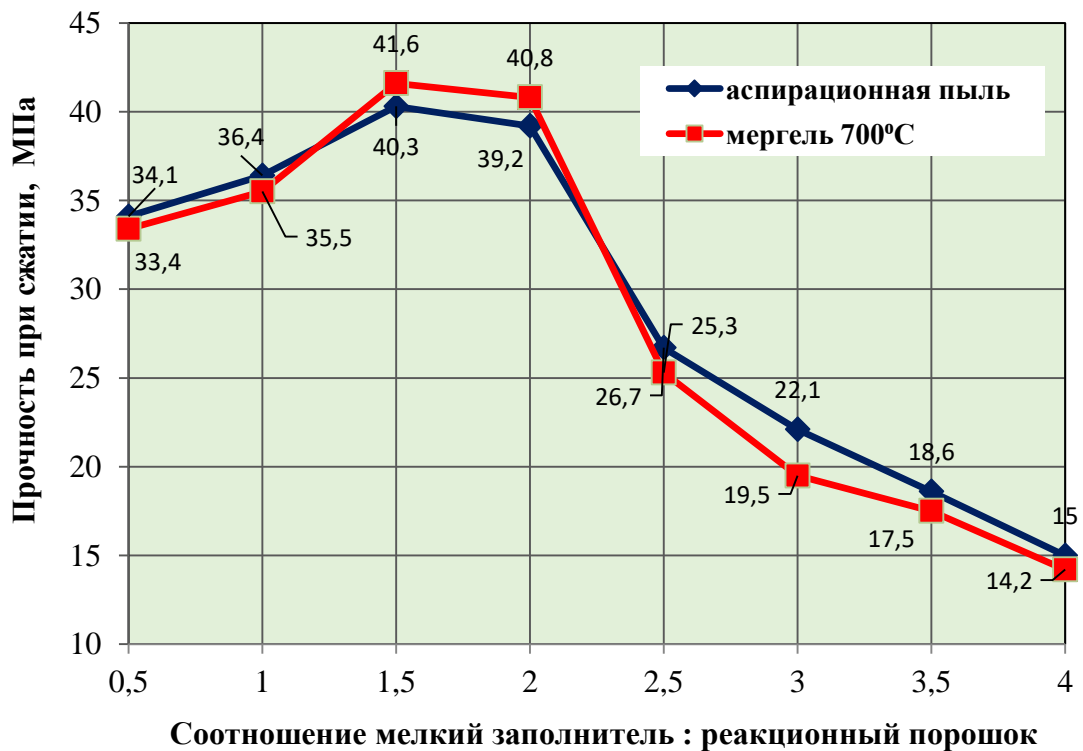


Рисунок 7.13 – Исследование влияния соотношения мелкого заполнителя реакционный порошок на прочность бетона

При незначительном варьировании этого соотношения в пределах М.З./РК от 1 и 2 прочность несущественно снижается, при понижении этого отношения до 3,0–4,0 показатель сопротивления сжимающим нагрузкам резко падает. Бетоны с использованием вяжущей связки на термоактивированном мергеле при М.З./РК=1,5–2 показали прочность выше, чем на аспирационной пыли, в этих пределах, а в других вариантах она уступает. Следовательно, оптимальным можно считать составы бетона с соотношениями М.З./РК изменяющимися в пределах от 1,0 до 2.

Немаловажным фактором при проектировании составов бетонов является расход воды, а бетонных композитах щелочного затворения этот показатель занимает одну из основных позиций, так как именно щелочной раствор является первостепенным вяжущим, и без него невозможно получить желаемый результат [80–83]. Поэтому на следующем этапе необходимо исследовать влияние отношения щелочной раствор к реакционному порошку; 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 соотношение  $(\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH})/\text{РК}$  изменялось в пределах 0,65 – 0,8, плотность жидкого натриевого стекла 1420 кг/м<sup>3</sup>, плотность гидроксида натрия 1250 кг/м<sup>3</sup>.

Отношение щелочного раствора к реакционному минеральному порошку предлагается определять по формуле:

$$\text{ЩР/РК} = \frac{C \cdot \rho}{\text{РК}}, \quad (7.1)$$

где  $C$  – расход щелочного раствора (жидкого натриевого стекла и NaOH), л;

$\rho$  – истинная плотность жидкого натриевого стекла и NaOH, кг/м<sup>3</sup>;

РК – расход реакционного минерального порошка, кг.

Рецептуры разрабатываемых бетонов щелочного затворения на вяжущих связках «реакционноактивный порошок + минеральный порошок» представлены в таблице 7.10, результаты испытаний образцов этих составов представлены в виде графиков зависимости влияния отношения ЩР/РК на кубиковую прочность бетона показаны на рисунке 7.14. Анализ полученных результатов показал, что отношение щелочной раствор реакционный порошок влияет на кубиковую прочность бетонных композитов, так как с повышением ЩР/РК количество сухого вещества щелочного затворителя будет расти. Для каждой из исследуемых вяжущих связок наиболее выгодное отношение щелочной раствор реакционный порошок индивидуально, так для аспирационной пыли ЩР/РК – 0,71 – 0,75; для термообработанного мергеля ЩР/РК – 0,60 – 0,65, конечно же этот параметр определяется минералогией конкретного материала, его потребностью в щелочном активаторе, для полноценного протекания процессов

формирования структуры.

Таблица 7.10 – Рецептуры бетонов щелочного затворения

№ состава	ЩР/ПК	Расход материалов на 1 м <sup>3</sup> бетона, кг/м <sup>3</sup>			
		Щебень	Песок M <sub>к</sub> = 1,9	ПК	Щелочной раствор
аспирационная пыль (75%) + клинкер. пыль 15% + мергель 10% + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + NaOH					
1	0,65	1100	600	600	292
2	0,70	1100	600	600	314
3	0,75	1100	600	600	337
4	0,80	1100	600	600	359
мергель 700 <sup>0</sup> C (75%) + клинкер. пыль 15% + мергель 10% + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + NaOH					
5	0,50	1100	600	600	224
6	0,55	1100	600	600	247
7	0,60	1100	600	600	269
8	0,65	1100	600	600	292

**Примечание:** ЩР – расход щелочного раствора; ПК – реакционный компонент (аспирац. пыль (75%) + клинкер. пыль (15%) + мин. порошок (10%)).

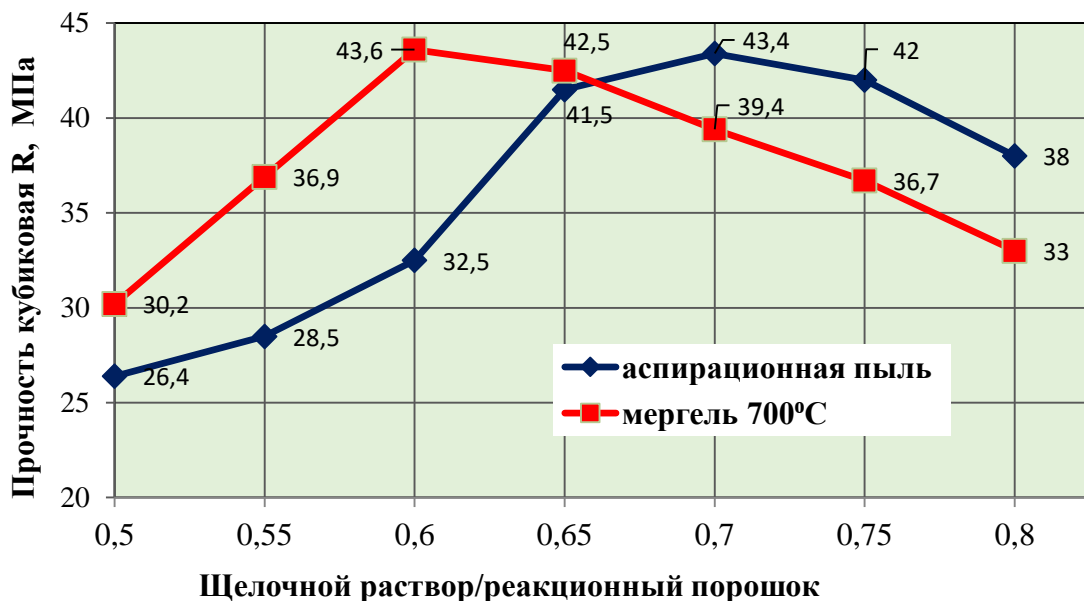


Рисунок 7.14 – Зависимость влияния отношения щелочной раствор реакционный порошок на кубиковую прочность

Бетоны с многокомпонентной системы «аспирационная пыль – клинкерная пыль – мергель – Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + NaOH» достигают кубиковой прочности 41,5 – 43,4 МПа при отношении ЩР/ПК = 0,65 – 0,7, а с использованием связки

«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.

Для проведения определения призмной прочности и отношения  $R_{\text{пр}}/R$  были приготовлены образцы призмы размером 100x100x400 мм которые были подвергнуты тепловлажностной обработке 4+5+2 часа при температуре изотермической выдержки 95°C, на следующие сутки образцы распалубливались и хранились в естественных условиях 28 суток до испытания.

Рецептуры бетонов щелочного затворения приведены в таблице 7.10, результаты испытаний представлены в виде графика зависимости на рисунках 7.15, 7.16.

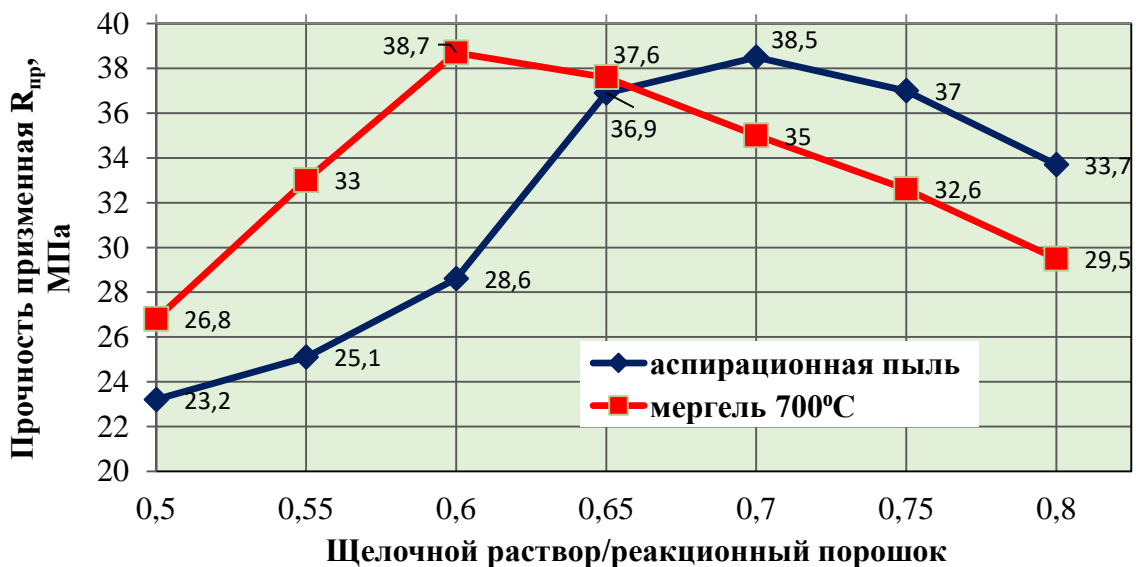


Рисунок 7.15 – Зависимость влияния отношения щелочной раствор реакционный порошок на призмную прочность

Анализ результатов показал, что призмная прочность и  $R_{\text{пр}}/R$  по мере повышения отношения ЩР/РК до оптимальных значений она существенно не изменяется, но после достижения критического значения начинает уменьшаться, объяснение этому с увеличением расхода щелочного компонента плотность бетона уменьшается, а это приводит к образованию большого количества слабых связей, которые будут создавать вокруг себя внутренние напряжения. По мере увеличения концентрации напряжения и достижения каких-то критических величин, происходит трещинообразование на микроуровне, приводящее к разрушению образца в итоге [51–59, 61 – 74]. На рисунке 7.17 продемонстрированы образцы призмы, кубики и процесс испытания их для определения призмной и кубиковой прочности.

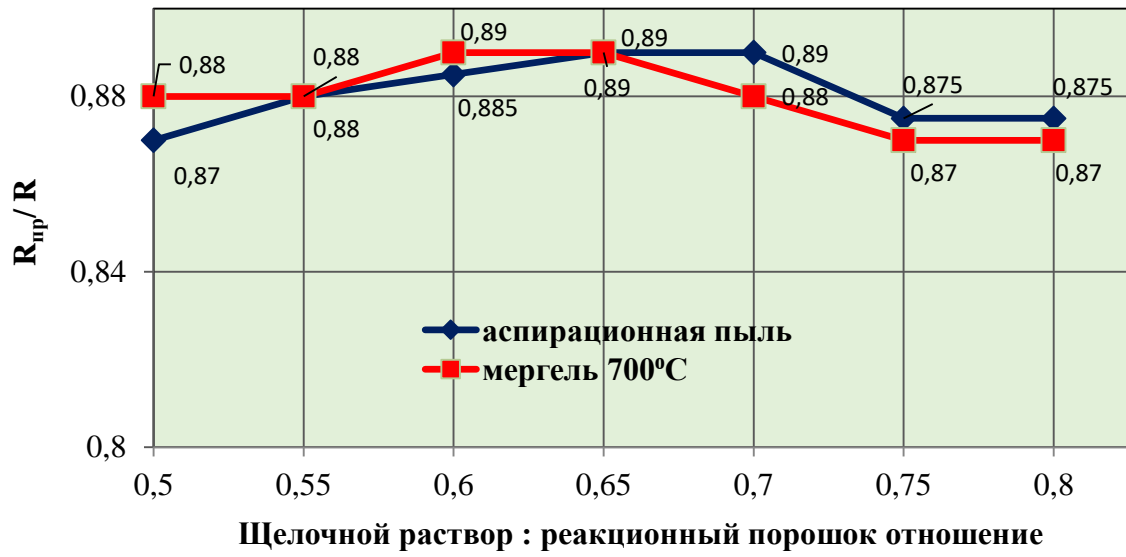


Рисунок 7.16 – Зависимость влияния отношения щелочной раствор реакционный порошок на  $R_{пр}/R$

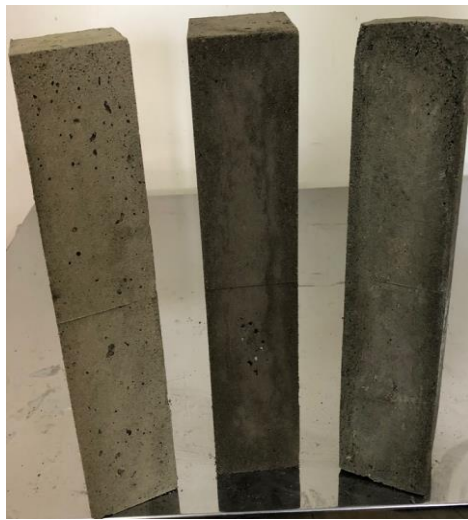


Рисунок 7.17 – Определение призмной и кубиковой прочности

Еще одним немаловажным фактором является вид мелкого заполнителя и его влияние на прочность цементного камня, так как гранулометрия, плотность, межзерновая пустотность песков в комплексе отразятся на свойствах бетонных композитов. Для исследования этого влияния были изготовлены образцы бетонов на разработанных вяжущих связках «реакционный порошок – клинкерная пыль – мергель –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ » с использованием в качестве мелкого заполнителя кварцевого песка Червленского месторождения и барханных тонких песков Шелковского месторождения.

Соотношение мелкий заполнитель реакционноспособный порошок на основании ранее проведенных исследований было принято использовать в пределах  $M.З./PK = 1,0 - 1,5$ . Минеральный порошок из тонкодисперсного мергеля был выбран в результате сравнительного анализа с вулканическим туфом,  $S_{уд} = 825 \text{ м}^2/\text{кг}$  и он совместно с клинкерной пылью входил в состав реакционного компонента. Рецептуры бетонных композитов и результаты испытаний кубиковой прочности представлены в таблице 7.11.

Таблица 7.11 – Рецептуры и свойства бетонных композитов

№ состава	Расход материалов на 1 м <sup>3</sup> бетона, кг/м <sup>3</sup>					Кубиковая прочность, МПа
	Щебень	Песок $M_k = 1,9$	Песок $M_k = 0,6$	PK	Щелочной раствор	
аспирац. пыль (75%) + клинкер. пыль (15%) + мергель (10%) + $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$						
1	1000	750	–	570	300	44,5
2	1000	–	684	570	310	32,1
мергель 700 <sup>0</sup> C (75%) + клинкер. пыль (15%) + мергель (10%) + $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$						
3	1000	750	–	570	269	45,2
4	1000	–	684	570	280	31,5

**Примечание:** PK – реакционный компонент (аспирац. пыль (75%) + клинкер. пыль (15%) + мин. порошок (10%)).

Результаты испытаний показали, что бетонные кубики с использованием Червленского песка имеют прочность 44,5 МПа в связке «аспирационная пыль + клинкер. пыль 15% + мергель 10% +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ » и на 1,6% выше в связке «мергель 700<sup>0</sup>C + клинкер. пыль 15% + мергель 10% +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ ». Образцы с использованием барханного песка в качестве мелкого заполнителя показали прочность 32,1 МПа и 31,5 МПа соответственно, что на 27,8 – 30,3% меньше в сравнении с Червленским песком, при соотношении  $M.З./PK = 1-1,5$ .



Таким образом, прочность бетона определяется не только механическими и деформативными свойствами цементного камня и заполнителей, но и зависит от зернового состава, формы и прочности контактной зоны заполнителя. 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.

Изменение прочностных показателей бетона в зависимости от условий и продолжительности твердения изучали на образцах кубах с размером 100мм. Проектирование бетонов проводили с учетом, что соотношение М.З./РК будет изменяться 1,25 – 1,50. Отношение щелочной раствор реакционный порошок в пределах 0,6 – 0,7 в зависимости от применяемой активной составляющей вяжущей связки, количество сухого вещества в щелочном растворе изменялось в пределах 5 – 7%, удельная поверхность тонкодисперсного мергеля 825 м<sup>2</sup>/кг, в качестве мелкого заполнителя использовали кварцевый песок Червленского месторождения. Расход вяжущей связки подбирался с учетом обеспечения подвижной бетонной смеси марки П2 (ОК=5 – 7 см).

Образцы изготавливались по ранее принятой методике после распалубки образцы-близнецы твердели в воздушно-сухих условиях при температуре 20±2 °С (28 сут), нормально-влажностных условиях (28 сут) и подвергались тепловлажностной обработке 4+4+2 часа при температуре изотермической выдержки 95°С, с последующим хранением в нормально-влажностных условиях (27 сут). В возрасте 28 суток проводили испытания трех образцов – близнецов каждого состава на разрывной машине для статических испытаний Р-100. Рецептуры бетонов и результаты исследований представлены в таблицах 7.12 и 7.13.

Таблица 7.12 – Рецептуры бетонных композитов

№ состава	Расход материалов на 1 м <sup>3</sup> бетона, кг/м <sup>3</sup>			
	Щебень	Песок M <sub>к</sub> = 1,9	РК	Щелочной раствор
	аспирац. пыль (75%) + клинкер. пыль (15%) + мергель (10%) + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + NaOH			
1	1000	690	550	288
2	1000	675	450	235
	мергель 700 °С (75%) + клинкер. пыль (15%) + мергель (10%) + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + NaOH			
3	1000	690	550	247
4	1000	675	450	202

**Примечание:** РК – реакционный компонент (аспирац. пыль (75%) + клинкер. пыль (15%) + мин. порошок (10%)).

Полученные результаты исследований подтверждают, что условия твердения и набора прочности непосредственно влияют на свойства бетонных композитов на щелочных вяжущих связках.

Таблица 7.13 – Свойства бетонных композитов в зависимости от условий твердения

Показатель	Условия твердения		
	воздушно–сухие $t = 20 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$	НВУ $t = 20 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$ , $W = 90\%$	ТВО
состав 1			
$R_{сж}$ , МПа	40,5	44,8	52,7
Средняя плотность, $\text{кг/м}^3$	2320	2330	2340
Водопоглощение, %	4,6	4,0	3,7
состав 2			
$R_{сж}$ , МПа	38,2	43,3	49,3
Средняя плотность, $\text{кг/м}^3$	2310	2315	2322
Водопоглощение, %	4,8	4,3	4,0
состав 3			
$R_{сж}$ , МПа	40,4	44,0	50,8
Средняя плотность, $\text{кг/м}^3$	2302	2324	2330
Водопоглощение, %	5,0	3,9	3,7
состав 4			
$R_{сж}$ , МПа	38,7	44,6	49,5
Средняя плотность, $\text{кг/м}^3$	2300	2320	2325
Водопоглощение, %	5,2	4,2	3,9

Тепловлажностная обработка благоприятно сказывается на прочности всех разработанных составов; кубиковая прочность пропаренных в течение 10 часов образцов составила 52,7 МПа на вяжущей связке «аспирационная пыль – клинкерная пыль – мергель –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ » (состав 1), водопоглощение снизилось до 3,8 %, средняя плотность 2340  $\text{кг/м}^3$ , что на 17,8% выше прочности образцов нормально–влажностного твердения и на 30% выше прочность образцов воздушно сухого выдерживания.

При понижении М.З./ПК характеристики немного идут на спад, но состав 2 не уступает бетонам на вяжущей связке «термоактивированный мергель 700  $^\circ\text{C}$  – клинкерная пыль – мергель –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ » (состав 3 и 4).

Анализируя результаты и затраты на получение предлагаемых бетонных композитов, нужно констатировать, что аспирационный порошок намного рентабельней, не требуется длительного помола и термоактивации, присутствующей при обработке мергеля, поэтому для исследования влияния

продолжительности твердения бетона на прочностные показатели испытанию подвергали только образцы на вяжущих связках «аспирационная пыль – клинкерная пыль – мергель –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ » (состав 1), на рисунке 7.18 приведены результаты испытаний.

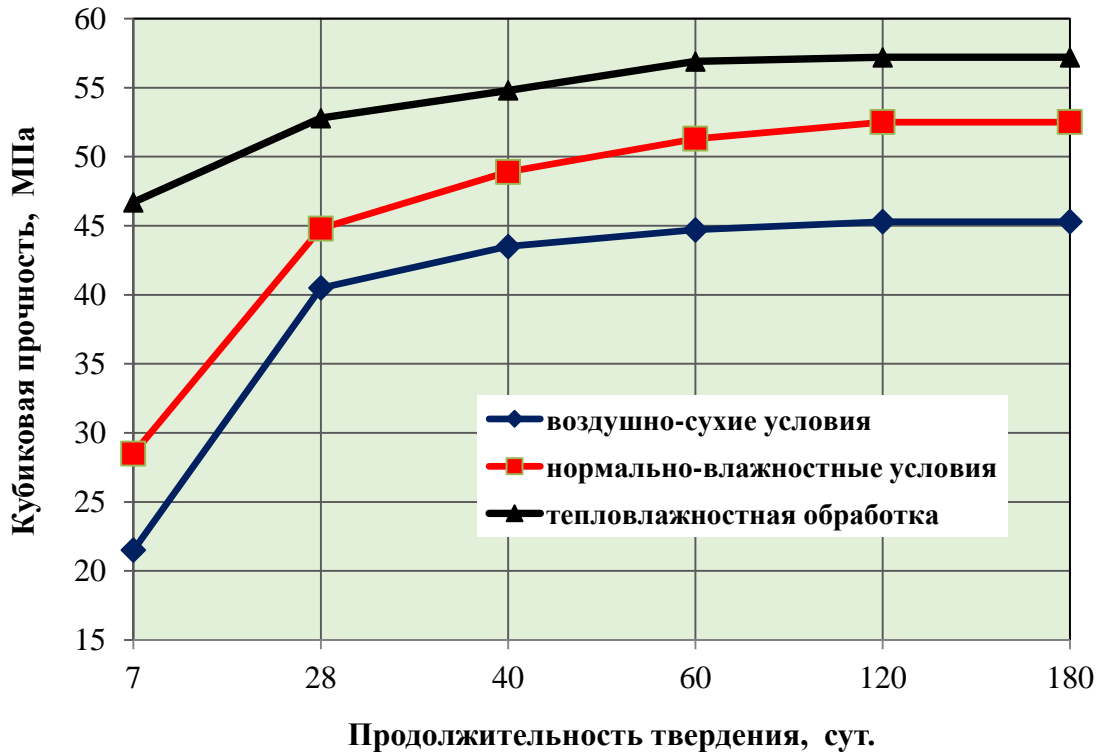


Рисунок 7.18 – График зависимости кубиковой прочности бетонов на вяжущих связках «аспирационная пыль (75%) + клинкер. пыль (15%) + мергель (10%) +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ » от продолжительности и условий твердения

Рассматривая все случаи твердения образцов бетона можно наблюдать интенсивный набор прочности первые 28 суток, на 60 сутки прочность образцов изменялась:

- воздушно–сухого твердения увеличилась на 10,4 % от прочности на 28 сутки;
- прочность образцов нормально–влажностного твердения повысилась на 14,5% от  $R_{28}$  ;
- прочность образцов после ТВО и последующего нормально–влажностного твердения увеличилась на 7,8% от  $R_{28}$ .

После 60 суток различного твердения прочность практически не возрастала в течение 6 месяцев. Следовательно, бетоны на бесклинкерных вяжущих щелочного затворения интенсивно набирают прочность первые 7 суток твердения, далее этот процесс немного замедляется 57,2 МПа, нормально–влажностные условия

твердения также благоприятны для набора прочности 52,5 МПа, воздушно–сухие условия привели к минимальному приросту прочности 44,8 МПа.

Из состава 1 (таблица 7.13) на БВЩА с использованием аспирационной пыли были приготовлены образцы призмы размером 100x100x400 мм, которые также, как и образцы–кубы твердели в аналогичных условиях и сроках дозревания. Результаты испытаний представлены в виде графика зависимости призмной прочности бетонов на вяжущих связках «аспирационная пыль – клинкерная пыль – мергель –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ » от продолжительности твердения на рисунке 28, зависимость  $R_{\text{пр}}/R$  от дозревания на рисунке 7.20.

Полученные результаты испытаний показали, что образцы, подвергнутые пропарке, интенсивно набирают прочность в процессе тепловлажностной обработки, после которой этот процесс проходит более равномерно, приводя к увеличению прочности примерно на 8%.

Испытание бетонных призм (рисунки 7.19, 7.20) показало, что характер изменения призмной прочности существенно не отличается от кубиковой, первые 28 суток происходит интенсивный набор прочности, а в более высокие сроки твердения набор прочности замедляется не зависимо от условий хранения образцов. Призмная прочность на 60 сутки – 6 месяцев повысилась примерно на 7–10 % в сравнении с призмной прочностью в 28 суточном возрасте.

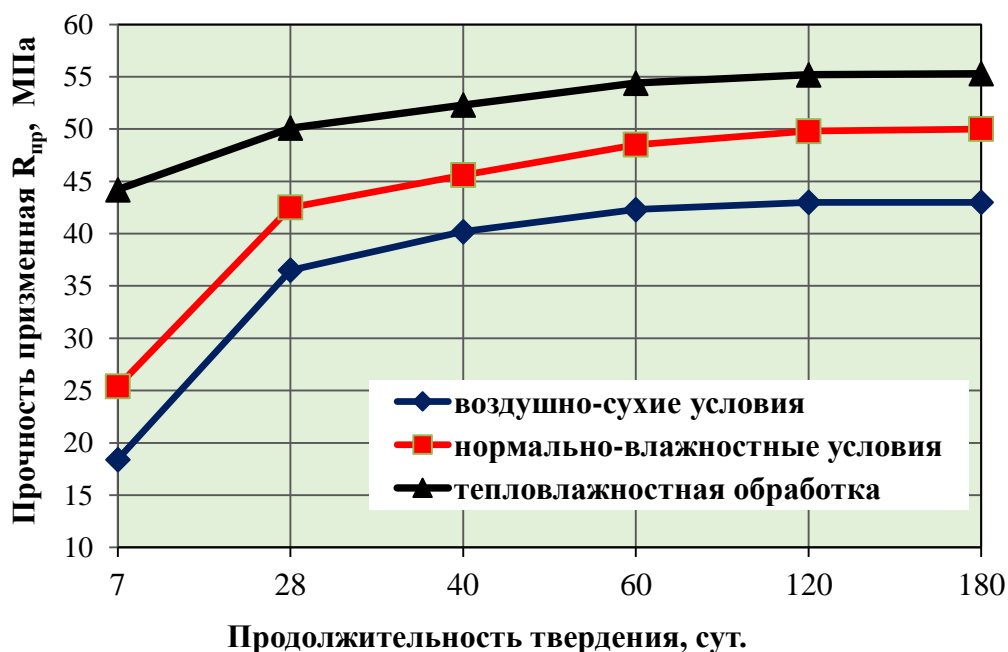


Рисунок 7.19– График зависимости призмной прочности бетонов на вяжущих связках «аспирационная пыль – клинкерная пыль – мергель –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ » от продолжительности и условий твердения

Зависимость отношения призмной прочности к кубиковой изменяется со временем, с повышением продолжительности твердения образцов  $R_{\text{пр}}/R$  растет, на

60 суток для образцов воздушно–сухого и нормально–влажностного твердения свойственно одинаковое изменение этого соотношения. При дальнейшем увеличении продолжительности твердения прирост кубиковой и призмной прочности не изменяется поэтому  $R_{пр}/R$  остается постоянным. Образцы после тепловлажностной обработки характеризуются более равномерным приростом

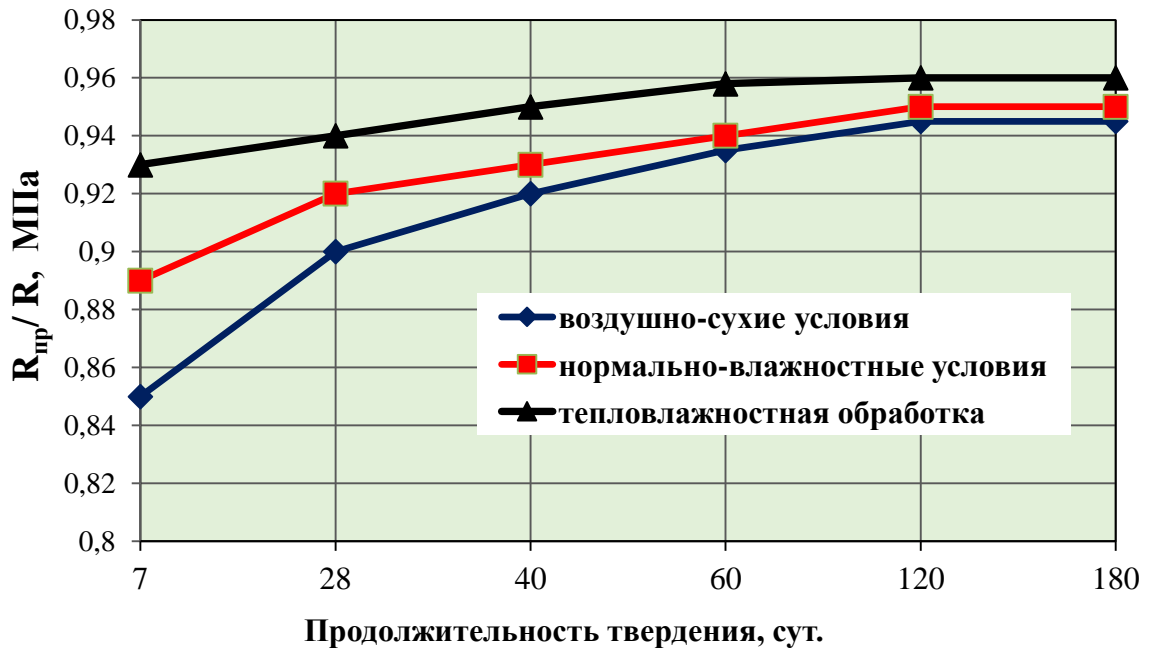


Рисунок 7.20 – Зависимость влияния продолжительности и условий твердения на показатель  $R_{пр}/R$

$R_{пр}/R$ . Зависимость между призмной и кубиковой прочностями можно представить в виде выражения:  $R_{пр} = 0,9/R$ .

Таким образом, условия выдерживания бетонных образцов оказывают существенное влияние в первые 28 суток твердения, а в более длительный период этот фактор существенного влияния на динамику набора прочности не оказывает.

### 7.3.2 Изучение влияния компонентов бетонной смеси и технологических факторов на деформативные свойства бетона

Деформативные свойства бетонных композитов на основе БВЩА с использованием вяжущих многокомпонентных систем «реакционный порошок – минеральный порошок – щелочной активатор» исследовались по определению модуля упругости бетона и возникающих линейных и объемных деформаций.

Ранее было установлено, что наиболее выгодным считается отношение щелочной раствор к реакционному порошку для вяжущей связки «аспирационная + клинкерная пыль» ЩР/РК – 0,71 – 0,76; для «термообработанный мергель + клинкерная пыль» ШР/РК – 0,61– 0,67, поэтому для определения деформативных

свойств были изготовлены образцы призмы размером 100x100x400 мм, которые твердели в нормально-влажностных условиях и были испытаны согласно ГОСТ 24452–80. В таблице 7.15 приводятся рецептуры бетонов на основе разработанных вяжущих связках щелочного затворения.

Таблица 7.15 – Рецептуры бетонов щелочного затворения

№ состава	ЩР/РК	Расход материалов на 1 м <sup>3</sup> бетона, кг/м <sup>3</sup>						
		Щебень	Песок M <sub>к</sub> = 1,9	РК	КП	МП	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	NaOH
аспирационная пыль								
1	0,71	1100	600	510	60	30	251	63
2	0,76	1100	600	510	60	30	269	67
термоактивированный мергель при 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 – клинкер. пыль 15% – мергель 10% – Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + NaOH» 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.

При измерении модуля упругости необходимо задавать коэффициенты для пересчёта зависимости «скорость распространения – модуль упругости» в следующем виде:

$$E = \frac{\rho \cdot V^2}{9,81 \cdot \varphi} 10^5$$

где E – модуль упругости, МПа;

V – скорость ультразвука, м/с;

ρ – объемный вес, г/см<sup>3</sup>;

φ – переходный коэффициент.

Проведение эксперимента и результаты испытаний образцов (рецептуры в таблице 7.15) на определение физико-механических свойств, полученных прибором Пульсар – 1.1. представлены в таблице 7.16 и на рисунке 7.21.

Полученные данные показали, что бетоны на основе БВЩА отличаются достаточно высокой плотностью, невысоким водопоглощением, указывающим на минимальное количество открытой пористости, все это сказывается на показателе модуля упругости, в составах 1 и 3 с оптимальным отношением щелочной раствор реакционный порошок имеет значение выше  $33,6 \cdot 10^3$  и  $34,2 \cdot 10^3$  МПа, чем в составах с большим расходом щелочного затворителя  $26,8 \cdot 10^3$  и  $28,5 \cdot 10^3$  МПа.

Таблица 7.16 – Физико–механические свойства бетонов на основе БВЩА

Показатель	Рецептуры бетона в таблице 7.15			
	состав 1	состав 2	состав 3	состав 4
Расход щелочного раствора, л/м <sup>3</sup>	314	336	261	291
R <sub>сж</sub> (кубиковая), МПа	44,3	41,2	44,7	40,7
R <sub>пр</sub> (призменная), МПа	37,2	36,1	37,4	36,5
Марка	400	400	400	400
Класс	30	30	30	30
Модуль упругости, 10 <sup>3</sup> 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

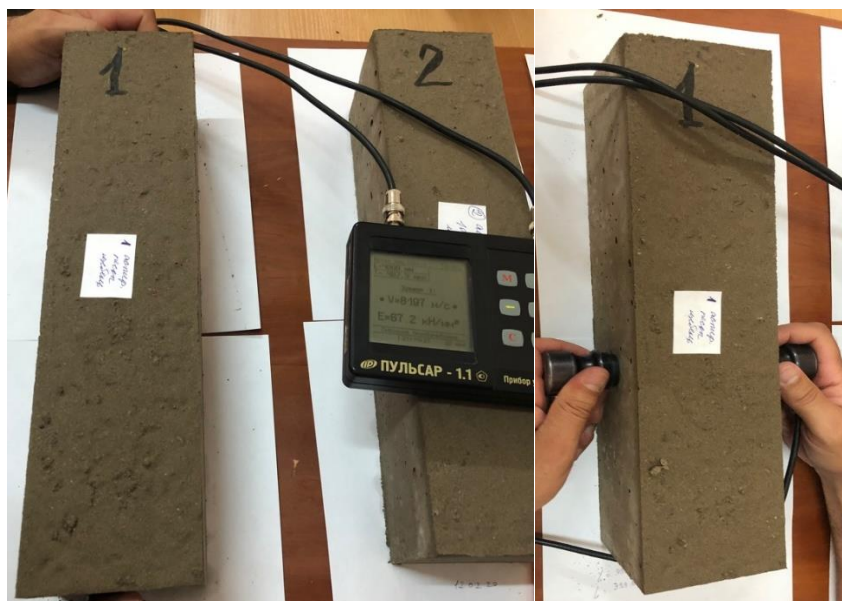


Рисунок 7.21 – Процесс проведения испытаний на приборе Пульсар 1.1

В более плотных многокомпонентных композитах модуль деформаций

сравнительно высокий, так как в таких системах ослабленных зон меньше и будет меньшая концентрация напряжений. Если сравнивать деформативные показатели в зависимости от применяемой вяжущей связки, то можно отметить, что аспирационная пыль, как отход цементной промышленности не уступает в активности термоактивированному мергелю, приготовленному в результате механической и тепловой обработки окремненного мергеля.

И если рассматривать щелочной бетонный камень с использованием активных и минеральных добавок – порошков с позиции структурных элементов сложной системы, то можно выделить:

- матрицу, усиленную прочными низкоосновными новообразованиями и структурными связями;
- тонкодисперсный минеральный порошок, участвующий в формировании структуры, как на начальной стадии, так и в более поздние сроки твердения системы, и выполняющий функции наполнителя и активного модификатора;
- прочную контактную зону, являющуюся дополнительным источником упрочнения бетонного камня.

Проведенные исследования подтвердили влияние природы минеральных порошков и отношения ЩР/РК на деформативные свойства бетонного камня, но проведенные исследования установили, что показатель средней плотности изменяется в зависимости от содержания минеральной добавки, от условий твердения бетонных образцов и все это в комплексе в дальнейшем может отразиться на усадочных деформациях, к тому же ранее было отмечено, что добавка из тонкодисперсного барханного песка проявляет расширяющий эффект, поэтому необходимо изучить поведение многокомпонентной бетонной системы в этом направлении.

Для исследования усадочных и расширяющих деформаций были приготовлены бетонные образцы призмы размером 100x100x400 мм из вяжущих связок «реакционный компонент + клинкерная пыль 15% + минеральный порошок +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  +  $\text{NaOH}$ » в которых минеральный порошок добавляли в дозировке 10 и 25%, использовали порошки из окремненного мергеля и барханных песков, полученные 30 минутным помолом в вибрационной шаровой мельнице ВМ–20, до удельной поверхности  $S_{уд}$  680 м<sup>2</sup>/кг и 660 м<sup>2</sup>/кг соответственно. Щелочной затворитель использовался в обоих случаях смешанный (80:20 %) из метасиликата натрия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  плотностью 1420 кг/м<sup>3</sup> и силикатным модулем 2,8 и едкого натра (20%) плотностью 1250 кг/м<sup>3</sup>. Отношение щелочной раствор реакционный компонент изменялось в зависимости от расхода минерального порошка в пределах 0,68 – 0,70. Реакционный компонент – аспирационная пыль электрофильтров в дозировке 70–85%. Крупный заполнитель из щебня Серноводского месторождения фракции 5 – 20 мм, мелкий заполнитель из кварцевого песка Червленского



месторождения. Составы исследуемых бетонов приведены в таблице 7.17.

Бетонные образцы призмы составов 1, 2 и 3 (рисунок 7.22) хранились в воздушно–сухих условиях, для имитации более естественных условий при температуре  $20\pm 2$  °С и относительной влажности 60%, наблюдение осуществлялось с минуты изготовления в течение 60 суток.

Таблица 7.17 – Рецептуры бетонных композитов

№ состава	Расход материалов на 1 м <sup>3</sup> бетона, кг/м <sup>3</sup>							
	Щебень	Песок M <sub>к</sub> = 1,9	АП	КП	Мергель	Бархан. песок	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	NaOH
1	1100	720	425	75	–	–	215	53
2	1100	720	375	75	50	–	209	52
3	1100	720	300	75	125	–	203	50
4	1100	720	375	75	–	50	206	50
5	1100	720	300	75	–	125	200	48

**Примечание:** АП – аспирационная пыль; КП – клинкерная пыль

Визуальный осмотр трех призм разного состава: без добавочного, 10% мергеля и 25% мергеля, показал различие в цветовой окраске образцов, с увеличением минерального порошка происходит осветление бетонной матрицы. На фотографии 7.22 (а) представлены образцы на первые сутки твердения, а на снимке (б) на третьи сутки, и на снимке (в) на 28 сутки твердения. Образцы специально были оставлены в своих формах, для наблюдения усадочных деформаций и удобства отмеривания отклонений от первоначальных размеров, в таблице 7.18 результаты исследований.

Таблица 7.18 – Результаты визуальных обследований усадочных деформаций

№ состава	Расход компонентов вяжущей связки, %			Усадочные деформации, мм/м		
	АП	КП	Мергель	возраст	продольные	поперечные
1	85	15	–	1 сут.	–	–
				3 сут.	0,01	–
				28 сут.	0,30	0,20
2	75	15	10	1 сут.	0,01	–
				3 сут.	0,06	0,06
				28 сут.	0,10	0,10

№ состава	Расход компонентов вяжущей связки, %			Усадочные деформации, мм/м		
	АП	КП	Мергель	возраст	продольные	поперечные
3	60	15	25	1 сут.	0,02	0,01
				3 сут.	0,10	0,08
				28 сут.	0,50	0,40

Примечание: АП – аспирационная пыль; КП – клинкерная пыль

Проведенные поверхностные наблюдения в грубой форме дают оценить усадочные деформации в исследуемых составах, и результаты показали, что с увеличением количества минеральной добавки усадка растет. Последующее время твердения усадочные деформации не зафиксированы при таком методе исследования. Поэтому для более точного исследования усадочных и линейных деформаций расширения была сконструирована специальная установка для этих целей и деформации измеряли с помощью индикаторов часового типа с ценой деления 0,001 мм на базе 400 мм (рисунок 7.23).

Образцы призмы приготавливали размером 100x100x400 мм, а для определения влияния условий твердения на отклонение от исходных размеров, образцы в течение эксперимента содержали в разных условиях: в изолированных от влагообмена с окружающей средой, заворачивали в теплоотражающую пленку толщиной 3 мм и неизолированных, но фиксировали температуру и относительную влажность среды. Результаты исследований (составы в таблице 7.18) приведены на рисунке 7.24.

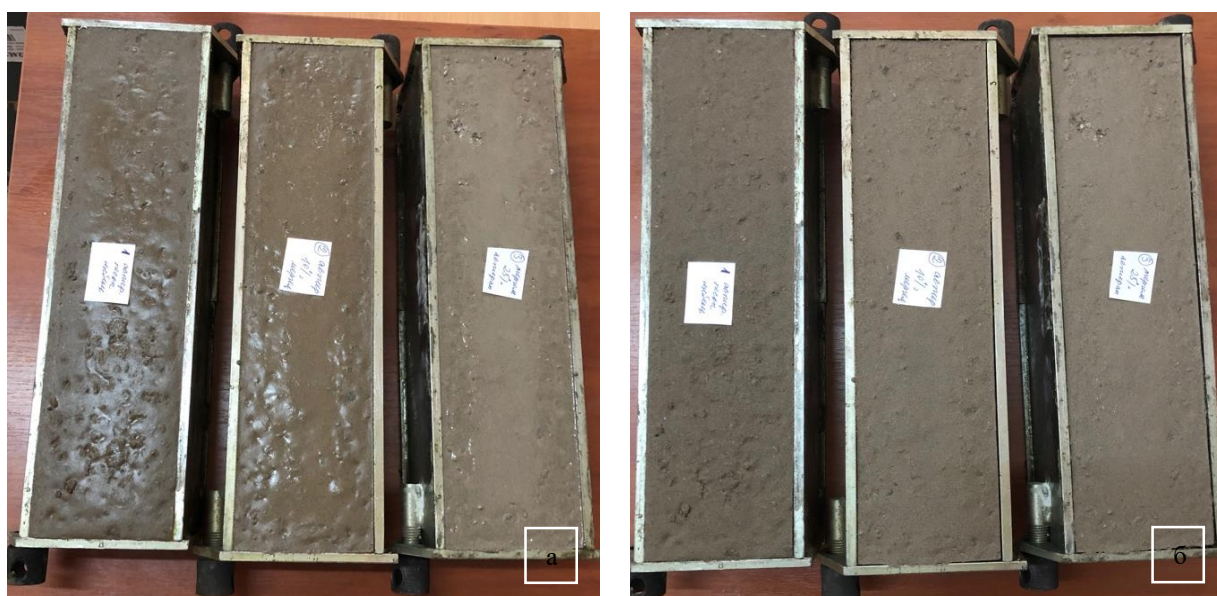




Рисунок 7.22 – Общий вид испытаний призм на усадочные деформации



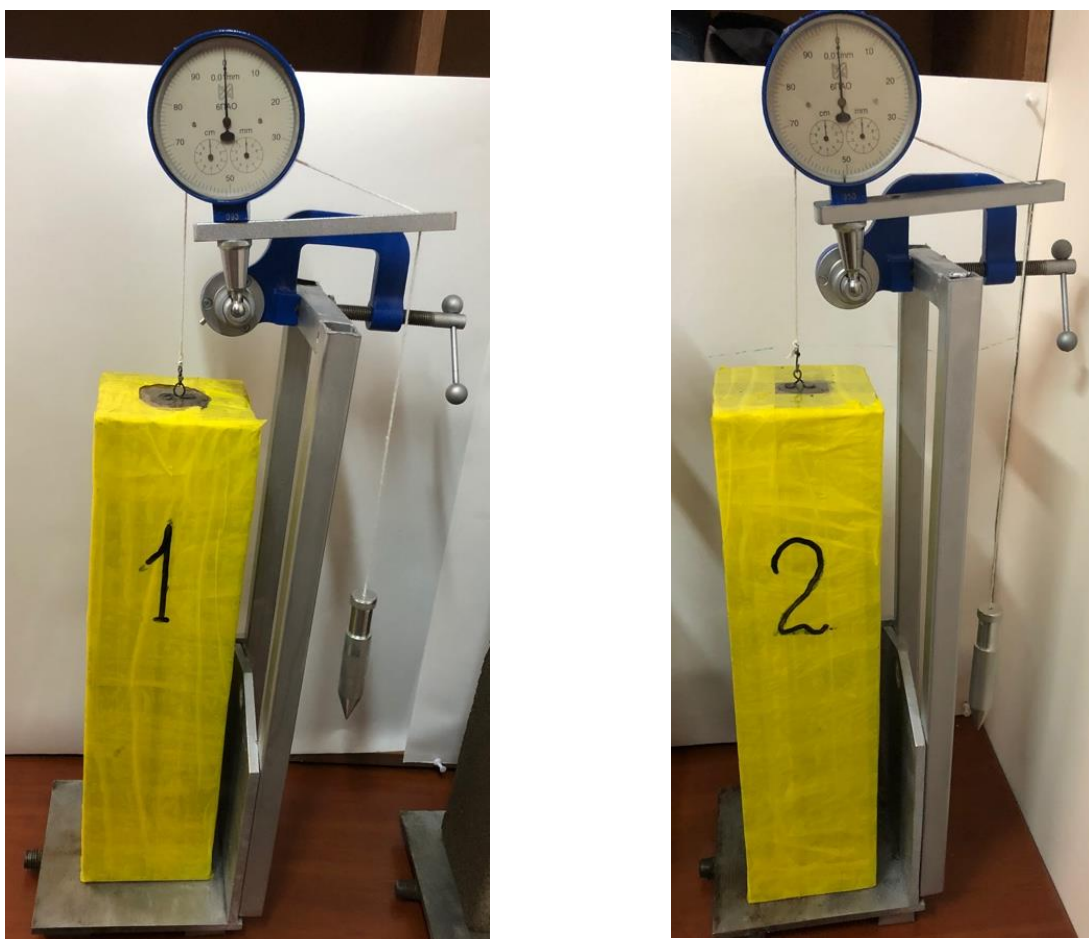


Рисунок 7.23– Общий вид установки для исследования усадочных деформаций бетона

Полученные результаты дают представление о развитии деформационных отклонений при твердении бетонных призм, для составов с использованием минерального порошка из окремненного мергеля характерны усадочные деформации, для составов на барханных песках свойственно незначительное увеличение в объеме.

Зависимости относительных линейных деформаций от времени твердения показывают, что рост деформаций начинается на третьи сутки и постепенно увеличивается в течение 28 суток до 0,26 – 0,29 мм/м в изолированных и неизолированных условиях выдерживания соответственно. С увеличением расхода минерального порошка наблюдается также 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. Начиная с 40 суток развитие деформаций усадки замедляется даже для 25% наполненных систем.



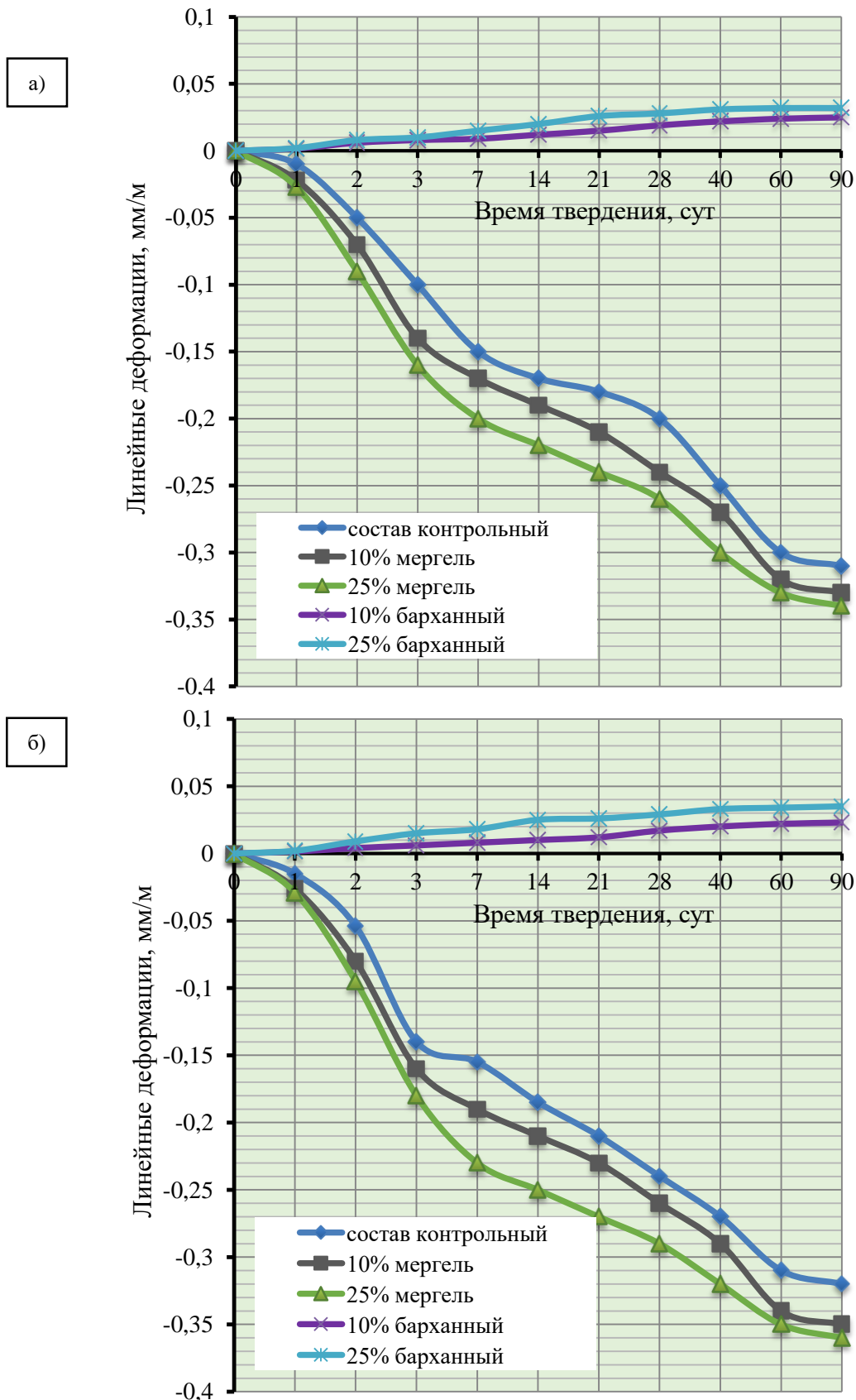


Рисунок 7.24 – Зависимость линейных деформаций от продолжительности твердения: а) условия, изолированные от влагопотерь с окружающей среды; б) условия, неизолированные с окружающей средой при температуре  $20 \pm 2$  °C и  $\varphi = 50\text{—}60\%$

При разработке БВЩА была обнаружена эта характерная особенность барханных песков расширяться в объеме, в вяжущей связке «барханный песок –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ » (рисунок 7.25) наглядно продемонстрирован расширяющий эффект. В щелочной композиции из 100% барханного песка из-за внутренних напряжений в системе произошла деформация образца с образованием трещин толщиной 0,3–1 мм на 60 сутки, форма искажилась, наблюдается выпуклость в верхней и нижней части цилиндра.

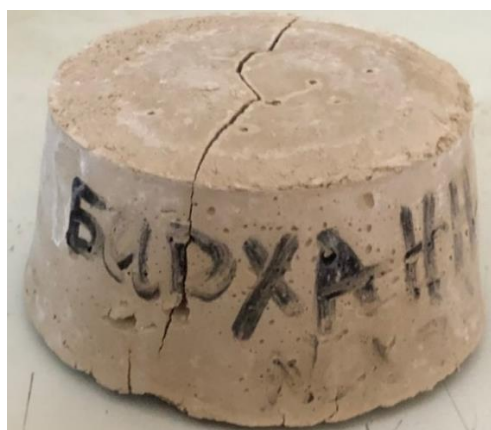


Рисунок 7.25 –  
Объемные расширения в  
вяжущей связке «барханный  
песок –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ »

Бетонная призма с минеральной добавкой барханного порошка в количестве 25% в связке с аспирационной и клинкерной пылью также деформировалась с течением времени (рисунок 7.26).



Рисунок 7.26 –  
Деформации бетонных  
призм на вяжущей  
связке «аспирационная  
порошок+ клинкерная  
порошок – барханный  
песок 25% –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ »

В исследуемых бетонных призмах (состав 4 и 5) также зафиксировано расширение объема на 0,024 мм/м на 60 сутки твердения в образцах с 10% и 0,032 мм/м с 25% барханного порошка. В изолированных от окружающей среды образцах расширение немного меньше, чем при контакте с воздухом.

Деформации в изолированных условиях можно считать результатом контракционной усадки, поэтому максимальные числовые значения на 60 сутки 0,34 мм/м. Деформации усадки бетонных призм, твердеющих при контакте с газовой средой, являются результатом влажностных и карбонизационных процессов, со свойственными им характерными признаками.

Сравнивая полученные результаты усадочных деформаций бетонов на БВЩА можно установить, что эти числовые значения ниже нормативных величин для портландцементного тяжелого бетона.

### **7.3.3 Получение рациональных составов бетона с использованием некондиционного и вторичного сырья**

Для разработки рациональных бетонных композитов на основе вяжущих связок «реакционный компонент – минеральный порошок – щелочной активатор» применялись минеральные порошки из тонкоизмельченных некондиционных мелких барханных песков и вторично используемого тонкомолотого кирпичного боя. Минеральные порошки из кремнистого мергеля и вулканического туфа уже исследованы в достаточной мере, получены составы и изучены свойства строительных композитов щелочного затворения. Добавка из тонкомолотого кирпичного боя (ТКБ) выбрана неслучайно, так как объемы этого материала, образующиеся в результате сноса устаревших зданий и сооружений и в процессе производства керамического кирпича в промышленном масштабе, достаточно значительны и составляют только по нашей стране 5 – 6 млн. тонн в год, а по химическому составу она содержит кислотные алюмосиликаты в достаточном количестве.

Энергодисперсионный микроанализ добавки тонкомолотого кирпичного боя, отхода сноса аварийного кирпичного здания, проводили с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 3D 200 i, показал в химическом составе, % по массе:

– MgO = 1,79; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 15,28; SiO<sub>2</sub> = 53,68; Na<sub>2</sub>O = 1,31; K<sub>2</sub>O = 2,60; CaO = 10,81; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 7,88; TiO<sub>2</sub> = 1,65; CO<sub>2</sub> = 2,36; ппп = 0,08.

Минеральный состав пробы ТКБ представлен следующими соединениями, % по массе: кварц – 67±7; полевые шпаты – 12±2; гематит – 4±1; кристобалит – 5±1; стекловидная фаза – 12.



Получается минеральный порошок из тонкомолотого кирпичного боя носит в себе скрытый потенциал, ведь присутствие таких минералов как полевые шпаты и кристобалит будет содействовать процессам формирования структур на всех уровнях твердения. Кирпичный бой в тонкодисперсном состоянии, как и доменный гранулированный шлак является продуктом высокотемпературной обработки и отходом промышленности, поэтому эту добавку необходимо исследовать в вяжущей связке «реакционный компонент – ТКБ – щелочной раствор».

Уверенность в результате обоснована и тем, что полевые шпаты в некотором роде имеют фрагментарное сродство с продуктами твердения композиций щелочного затворения, и взаимодействуя с соединениями щелочных металлов образуют новообразования типа  $R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2-4) \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$  с характерными вяжущими свойствами [28, 89, 101 – 109].

Для приготовления образцов бетона использовались минеральные порошки, полученные тонким измельчением барханных песков и кирпичного боя в течение 20 минут в шаровой вибрационной мельнице ВМ–20, удельную поверхность определяли на приборе ПСХ–12, удельная поверхность  $S_{уд}$  барханного порошка – 470 м<sup>2</sup>/кг, кирпичного боя – 485 м<sup>2</sup>/кг. Начало и конец схватывания ТКБ не нормируется при активации раствором метасиликата натрия, процесс схватывания наблюдается только при добавлении в композицию кремнефтористого натрия в дозировке 5 – 15 %, нормальная густота щелочного цементного теста 50%.

Минеральные порошки в связке с более грубодисперсными реакционноактивными компонентами будут способствовать более плотной структуре цементного камня, снижая межзерновую пустотность в объеме матрицы. К тому же такие соединения как кристобалит и полевые шпаты, содержащиеся в небольшом количестве ТКБ, в результате механоактивации повысят свою химическую активность за счет раскрытия поверхностных центров кристаллизации.

Условия твердения образцов были различные, воздушно–сухие, нормально–влажностные условия, три из каждой серии образцов–близнецов после распалубки подвергались тепловому воздействию по режиму ТВО 3+4+2 часов при температуре изотермического выдерживания 95 С, оставшееся до испытания время образцы твердели в НВУ. Составы и свойства формовочных бетонных смесей и композитов представлены в таблице 7.19. На рисунках 7.27 и 7.28 приводятся кривые зависимости физико–механических свойств от количества минеральной добавки.

Таблица 7.19 – Составы и свойства бетонных смесей и бетонов на основе БВЦА

№ состава	Расход компонентов бетонной смеси, кг/м <sup>3</sup>									Хар-ки бетон. смеси		Плотность бетона, кг/м <sup>3</sup>	Водопоглощение, %	Прочность при сжатии в возрасте 28 суток, МПа			Модуль упругости, 10 <sup>3</sup> МПа Е
	Минерал. порошок		Активный порошок			Заполнитель		Щелочной раствор		Плотность бетонной смеси, кг/м <sup>3</sup>	Подвижность, см			ВСУ/НВУ		ТВО кубиковая R	
	ТКБ	Барханный песок	Аспирационная пыль	Клинкерная пыль	Мергель 700 °С	Червленский песок	Щебень	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	NaOH					кубиковая R	призменная R <sub>пр</sub>		
1.	60	–	270	90	–	720	1100	176	44	2472	7	2323	4,0	35,7/39,4	21,6/24,9	46,7	25,4
2.	90	–	240	90	–	720	1100	180	45	2462	7	2312	4,5	32,6/35,7	18,2/20,4	43,6	22,3
3.	50	–	280	90	–	620	1200	176	44	2476	6	2324	3,6	36,5/41,5	22,0/25,6	47,5	27,6
4.	80	–	250	90	–	620	1200	180	45	2464	6	2315	4,4	33,4/36,0	20,4/22,8	44,2	23,9
5.	–	60	270	90	–	720	1100	174	42	2465	7	2320	4,2	34,5/38,3	20,7/23,7	44,7	24,0
6.	–	90	240	90	–	720	1100	178	43	2461	7	2314	4,6	31,0/34,0	17,8/19,5	41,6	20,5
7.	–	50	280	90	–	620	1200	174	42	2467	6	2322	3,7	35,2/39,4	21,7/24,7	46,8	26,5
8.	–	80	250	90	–	620	1200	178	43	2462	6	2316	4,4	33,5/35,2	19,0/22,6	42,6	22,4
9.	60	–	–	90	270	720	1100	153	38	2436	5	2318	4,2	34,8/38,5	21,0/23,5	45,2	25,7
10	90	–	–	90	240	720	1100	156	39	2434	5	2312	4,6	32,3/35,4	18,6/20,4	41,0	21,3
11	50	–	–	90	280	620	1200	150	37	2438	4	2320	3,8	35,2/39,4	21,7/24,7	47,2	26,9

№ состава	Расход компонентов бетонной смеси, кг/м <sup>3</sup>									Хар-ки бетон. смеси		Плотность бетона, кг/м <sup>3</sup>	Водопоглощение, %	Прочность при сжатии в возрасте 28 суток, МПа			Модуль упругости, 10 <sup>3</sup> МПа Е
	Минерал. порошок		Активный порошок			Заполнитель		Щелочной раствор		Плотность бетонной смеси, кг/м <sup>3</sup>	Подвижность, см			ВСУ/НВУ		ТВО кубиковая R	
	ТКБ	Барханный песок	Аспирационная пыль	Клинкерная пыль	Мергель 700 °С	Червленский песок	Щебень	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	NaOH					кубиковая R	призменная R <sub>пр</sub>		
12	80	–	–	90	250	620	1200	156	39	2435	4	2314	4,5	34,5/36,0	20,0/23,6	43,5	23,6
13	–	60	–	90	270	720	1100	150	36	2439	5	2322	4,2	34,8/38,0	20,4/22,6	44,8	25,0
14	–	90	–	90	240	720	1100	154	37	2433	5	2310	4,7	31,2/34,0	18,6/20,4	39,3	19,7
15	–	50	–	90	280	620	1200	148	35	2440	4	2324	3,8	35,0/38,7	20,8/24,0	46,5	26,1
16	–	80	–	90	250	620	1200	154	37	2434	4	2312	4,6	32,4/35,6	19,5/23,1	43,7	23,2

**Примечание:** ВСУ – воздушно-влажностные условия твердения; НВУ – нормально-влажностные условия твердения; ТВО – тепловлажностная обработка; Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> – натриевое жидкое стекло с силикатным модулем 2,8 и плотностью 1,42 г/см<sup>3</sup>; NaOH – раствор едкого натрия плотностью 1,25 г/см<sup>3</sup>

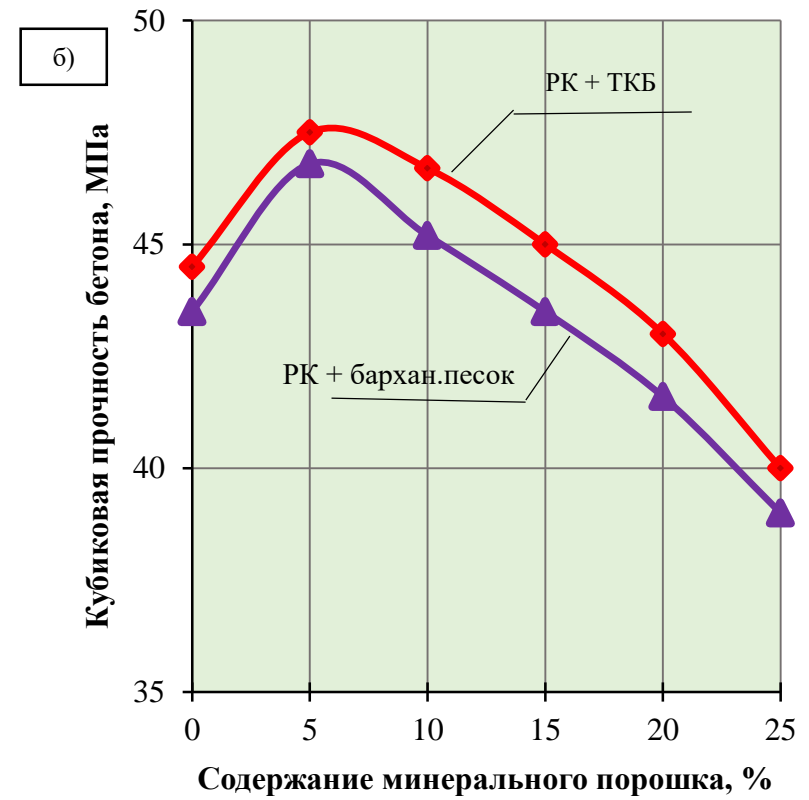
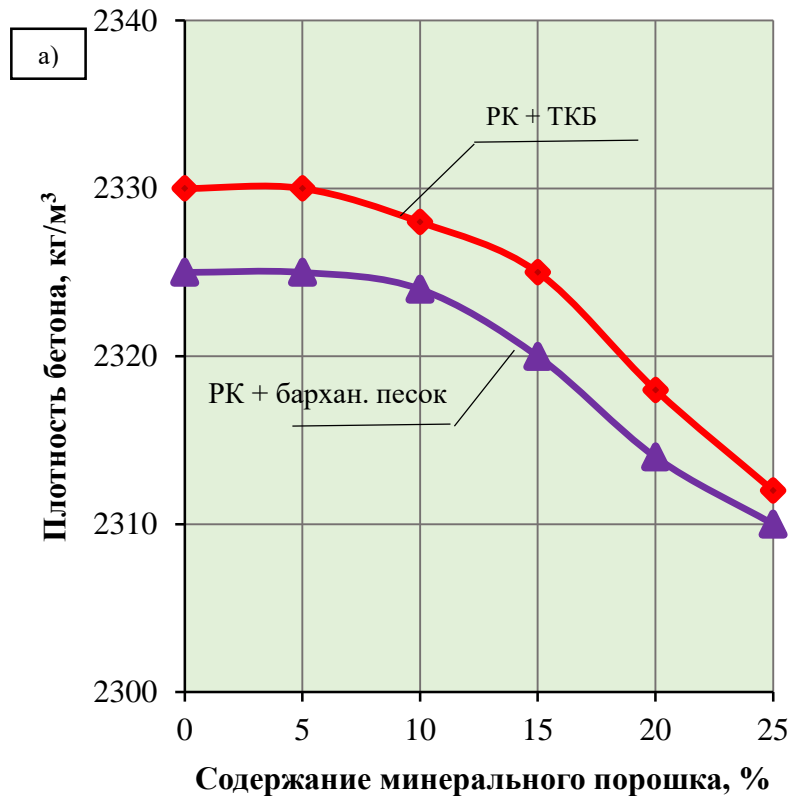


Рисунок 7.27 – Зависимости плотности (а) и прочности (б) от количества минеральной добавки

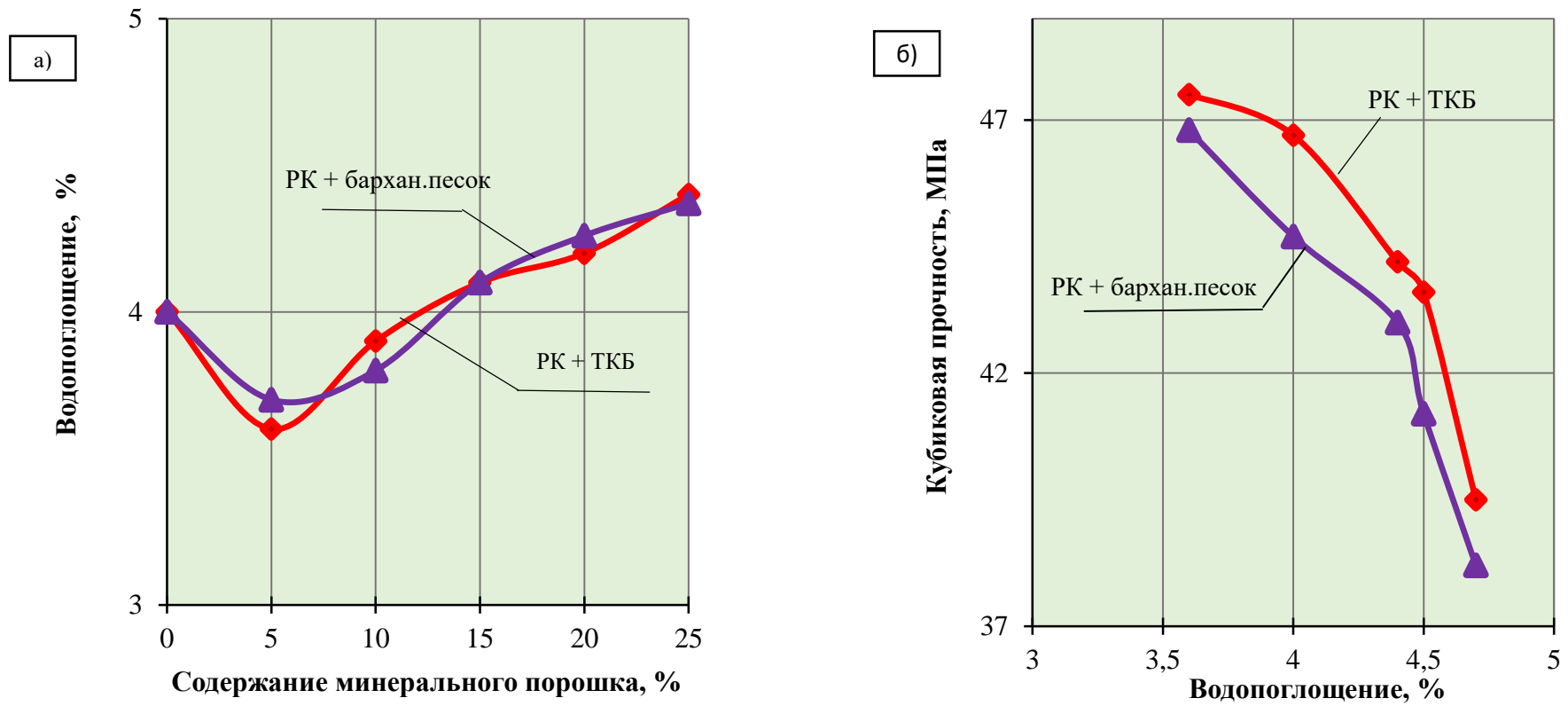


Рисунок 7.28 – Зависимости водопоглощения (а) от содержания минерального порошка и кубиковой прочности (б) водопоглощения

Первые 8 составов бетонов на вяжущих связках «аспирационная + клинкерная пыль – ТКБ – щелочной раствор» и «аспирационная + клинкерная пыль – барханный песок – щелочной раствор» можно считать рациональными, потому что все порошкообразные составляющие в вяжущей системе являются некондиционным или вторичным сырьевым материалом. Полученные результаты показали, что вид реакционного компонента влияет на свойства бетона, вяжущие связки на аспирационной пыли с использованием ТКБ в количестве 5–10% имеют прочностные показатели выше чем на термоактивированном мергеле при 700 °С, а в связках с использованием барханного в тонкодисперсном состоянии наоборот отличились композиции на термоактивированном мергеле, прочность выше на 1–3%. Дозировка минерального порошка 5–10 % считается оптимальной. Но в многокомпонентных системах на аспирационной пыли составы 3, 7 водопоглощение достигло наименьших значений 3,6 и 3,7 % при дозировке минеральной добавки 7%, что говорит о выгодном пористом строении композитов, в этом случае происходит уплотнение в щелочном композите, плотность бетона 2325 –2322 м<sup>3</sup>/кг подтверждает плотную и непроницаемую упаковку в материале.

Плотность бетонной смеси после процессов сложных и длительных процессов кристаллизации уменьшается на 4–5%, что характеризует переход жидкой щелочной фазы с высокой плотностью в твердую, с образованием новообразований типа натриевых гидратов алюмосиликата кальция. По оценке таких параметров, как плотность и водопоглощение можно косвенно судить о превращениях в процессе формирования физической структуры щелочного бетонного камня, и если рассмотреть факторы по степени влияния на структуру, то их можно расположить в следующей последовательности:

– удельная поверхность порошкообразной составляющей вяжущей связки > вид щелочного затворителя > вид реакционного компонента > условия твердения;

на динамику набора прочности:

– вид щелочного затворителя > удельная поверхности порошкообразной составляющей вяжущей связки > условия твердения > вид реакционного компонента.

В исследуемых составах наблюдается понижение плотности с увеличением расхода минеральной добавки рисунок 7.27 (а), при дозировке 5 – 10 % плотность бетонной смеси и бетона существенно не изменяется в сравнении с без добавочными композитами. Кубиковая прочность рисунок 7.27 (б) с увеличением минеральной добавки выше 10% также начинает снижаться, и связано это с понижением плотности бетона. Наиболее

рациональными можно выделить составы 3, 7, 11 и 15 с использованием минерального порошка ТКБ, независимо от реакционного компонента, получена максимальная кубиковая прочность после ТВО образцов 47,5 МПа.

Содержание минеральной добавки также влияет на водопоглощение бетона (рисунок 7.28 а), с увеличением которой водонасыщение системы повышается, что в свою очередь отрицательно сказывается на прочности бетона (рисунок 7.28 б). Призменная прочность и модуль упругости исследуемых составов изменяются по аналогичной закономерности, числовые значения 25,6 и 27,6 МПа соответственно при дозировке ТКБ 7 – 10 %. Наиболее оптимальный расход щелочного активатора 174 – 176 л/м<sup>3</sup> при использовании реакционного компонента в виде аспирационной пыли способствует получению бетонной смеси хорошей удобоукладываемости с осадкой конуса 6 – 7 см; при использовании реакционного компонента в виде термообработанного мергеля при 700 °С расход щелочного затворителя снижается в соответствии с потребностью в щелочном растворе, но смесь достаточно быстро реагирует на активатор, вследствие подвижность бетонной смеси менее удобоукладываемая с подвижностью 4 – 5 см.

Особое внимание необходимо уделить условиям твердения исследуемых составов, воздушно–сухие снижают набор прочности, числовые показатели кубиковой и призменной прочности на 13 – 11 % меньше в сравнении с нормально–влажностными значениями. Тепловлажностная обработка образцов с последующими НВУ положительно отразилась на кубиковой прочности, если сравнивать с ВСУ при ТВО повысила прочность на 23 %, а если сравнивать с НВУ, то ТВО увеличила кубиковую прочность на 12 – 15% .

Для установления взаимосвязи между пределом прочности при сжатии и содержанием составляющих вяжущих связок было проведено математическое планирование эксперимента, интервал варьирования взаимно независимых факторов принимался с учетом проведенных исследований, расход щелочного затворителя (X1) 200 – 240 л/м<sup>3</sup>, расход минерального порошка, полученного 40 минутным измельчением 30 – 70 кг/м<sup>3</sup>, расход реакционноспособного компонента 350 – 450 кг/м<sup>3</sup>. Трехуровневый план эксперимента и трехфакторная матрица планирования представлены в таблицах 7.20, 7.21.



Таблица 7.21 – Трехфакторная матрица планирования

очки плана, $u$	Факторы			Натуральное значение			Средне- арифметическое значение прочности бетона, $u_i$ ср	Расчетные параметры для определения коэффициентов при:								
								линейных членах			квадратичных членах			взаимодействиях		
	X1	X2	X3	Y1	Y2	Y3		$yx_1$	$yx_2$	$yx_3$	$yx_1^2$	$yx_2^2$	$yx_3^2$	$yx_1x_2$	$yx_1x_3$	$yx_2x_3$
1	+1	+1	+1	38,2	38,0	37,5	37,9	37,9	37,9	37,9	37,9	37,9	37,9	37,9	37,9	37,9
2	+1	+1	-1	36,2	36,4	37,0	36,5	36,5	36,5	-36,5	36,5	36,5	36,5	36,5	-36,5	-36,5
3	+1	-1	+1	35,4	36,5	37,4	36,4	36,4	-36,4	36,4	36,4	36,4	36,4	-36,4	36,4	-36,4
4	+1	-1	-1	29,3	30,4	30,6	30,1	30,1	-30,1	-30,1	30,1	30,1	30,1	-30,1	-30,1	30,1
5	-1	+1	+1	32,4	32,1	31,9	32,1	-32,1	32,1	32,1	32,1	32,1	32,1	32,1	-32,1	-32,1
6	-1	+1	-1	34,3	32,5	34,1	33,6	-33,6	33,6	-33,6	33,6	33,6	33,6	-33,6	33,6	-33,6
7	-1	-1	+1	30,3	31,4	30,0	30,6	-30,6	-30,6	30,6	30,6	30,6	30,6	30,6	-30,6	-30,6
8	-1	-1	-1	29,3	30,1	29,4	29,6	-29,6	-29,6	-29,6	29,6	29,6	29,6	29,6	29,6	29,6
9	+1	0	0	32,5	34,6	36,0	34,4	34,4	0,0	0,0	34,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	-1	0	0	46,7	48,5	47,7	47,6	-47,6	0,0	0,0	47,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
11	0	+1	0	45,5	45,6	45,8	45,6	0,0	45,6	0,0	0,0	45,6	0,0	0,0	0,0	0,0
12	0	-1	0	45,7	46,1	46,7	46,2	0,0	-46,2	0,0	0,0	46,2	0,0	0,0	0,0	0,0
13	0	0	+1	46,5	47,1	47,6	47,1	0,0	0,0	47,1	0,0	0,0	47,1	0,0	0,0	0,0
14	0	0	-1	45,0	45,6	45,2	45,3	0,0	0,0	-45,3	0,0	0,0	45,3	0,0	0,0	0,0
15	0	0	0	44,7	44,8	44,6	29,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
16	0	0	0	45,1	45,3	45,7	45,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
17	0	0	0	46,0	46,6	46,2	46,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Сумма:							654,4	1,8	13,0	9	348,9	358,7	359,2	2,3	8,2	-7,4

Таблица 7.20 – Трехуровневый план эксперимента

Факторы		Уровни варьирования			Интервал
Натуральный вид	Кодовый вид	-1	0	1	
Расход ЩР	X1	200,00	220,00	240,00	20,00
Расход МП	X2	30,00	50,00	70,00	20,00
Расход РК	X3	350,00	400,00	450,00	50,00

Уравнение регрессии зависимости прочности при сжатии от расходов составляющих вяжущих связок имеет вид:

$$Y = 44,8 + 0,2X_1 + 1,3X_2 + 0,9X_3 + (-0,9X_3) + (-6,9X_1^2) + (-2,0X_2^2) + (-1,7X_3^2) + 0,3X_1X_2 + 1,0X_1X_3 + (-0,9X_2X_3)$$

По полученному уравнению регрессии установлено, что оптимальным можно считать числовое значение прочности  $R_{сж} = 45,9$  МПа.

Полученные результаты позволяют констатировать, что физико-механические свойства щелочных бетонов зависят от многих факторов: соотношения мелкого и крупного заполнителей, вида минерального порошка, вида и расхода реакционного порошка, расхода щелочного затворителя, условия твердения системы. Проведенные исследования выявили наиболее рациональные составы бетонных композитов щелочного затворения, которые в дальнейшем будут исследованы на эксплуатационные свойства и усадочные деформации.

#### **7.4 Исследование эксплуатационных показателей строительных композитов на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации с применением некондиционного природного и вторичного сырья**

Одним из важных факторов, определяющим долговечность материала является морозостойкость, зависящая от частоты переходов через ноль градусов и степени замораживания. Количество циклов многократного замораживания и оттаивания строительных композитов щелочного затворения зависит от многих технологических показателей за проектируемого материала: подбор состава; качественное уплотнение, влияющее на пористость цементного камня; условия твердения; степень водонасыщения. Морозостойкость железобетона щелочного затворения будет зависеть еще от дополнительных факторов типа вид армирования, наличие определённой доли внутренних напряжений и эксплуатационных и силовых нагрузок.

Сущность механизма разрушения искусственных композитов щелочной активации от комплексного воздействия воды и мороза сложна,

кристаллизационное давление льда, гидравлическое давление в порах и капиллярах бетона при отжатию воды из зоны замерзания, различие коэффициентов температурного расширения воды в твердом состоянии и жесткого каркаса из заполнителей и т. д. все эти существующие гипотезы применимы и для этой группы материалов [97, 98].

Известны отличные классификации разрушения бетона от совместного контакта воды и мороза, но наиболее подходящая для бетонов на БВЩА предлагаемая Г.И. Горчаковым, в которой приводятся причины возникновения разрушающих последствий [54]:

1. Поверхностное разрушение бетона, наиболее распространенный вид, проявляется в шелушении и отслаивании верхних слоев, связанных с миграцией воды в теле бетона, направленной к охлаждаемым поверхностям. Этот вид деформаций характерен и для бетонов щелочного затворения.

2. Равномерное разрыхление цементного камня, в результате увеличения объема, повышения водонасыщения, следствием чего является потеря прочности и снижение модуля упругости бетона. Этот вид разрушения характерен для бетонов на портландцементе с повышенным трехкальциевым алюминатом до 14% и свойственен для композитов с развитой открытой капиллярной пористостью системы.

3. Внезапное разрыхление бетонных композитов, характерно для бетонов на начальном этапе хорошо сопротивляющихся попеременному действию замораживания и оттаивания, но через 130 – 150 циклов резко фиксируется спад прочностных показателей, указывающих на трансформацию структуры бетона. Этот вид разрушения характерен для композитов с высокими деформационными отклонениями.

4. Частичное (очаговое) разрушение композита, связанное с неточностями в проектировании бетонной и растворной смеси, использованием некачественных заполнителей. Наблюдался в лабораторном и натурном испытании бетонных композитов, а также при обследовании дорожных покрытий.

5. Растрескивание бетонного композита, в результате распада его на отдельные кусочки. Этот вид разрушения наблюдается после тепловлажностной обработки бетонов из пластичных смесей, помещенных в зону нестабильного уровня морской воды.

Анализируя приведенную классификацию можно констатировать, что причинами разрушения строительных композитов при действии отрицательных температур являются такие характеристики, как пониженные плотность и пористость системы, поэтому для получения морозостойких

изделий необходимо качественное уплотнение формовочных смесей и точное моделирование состава.

Морозостойкость исследованных строительных композитов определяли 1–ым базовым многократным замораживанием и оттаиванием методом испытаний (ГОСТ 10060.0–95 «Бетоны. Методы определения морозостойкости. Общие требования»). Насыщение и оттаивание контрольных и экспериментальных образцов кубиков размером 70 мм проводили в воде с температурой  $20 \pm 2$  °С, температура замораживания составляла  $-20$  °С. Испытание прекращали по мере появления на экспериментальных образцах деформаций в виде трещин и шелушения. Составы строительных растворов консистенции 1:2 и 1:3 сравнительно рациональней, где в качестве мелкого заполнителя использовали кварцевый песок Червленского месторождения, отношение щелочной активатор к реакционному компоненту варьировалось в зависимости от потребности в растворе реакционного порошка и результаты испытаний на морозостойкость приведены в таблице 7.22.

Полученные результаты подтверждают известную закономерность, которая применима и к композитам на щелочных вяжущих, марка по морозостойкости непосредственно связана с плотностью и водопоглощением композита, рецептурой вяжущей связки. Составы 1:2 как на вяжущей связке «аспирационная пыль – клинкерная пыль – минеральный порошок – щелочной раствор», так и на термоактивированном мергеле аналогичного состава характеризуются маркой по морозостойкости F75, при снижении доли вяжущего составы 1:3 морозостойкость снижается до F50.

Таблица 7.22 – Составы строительных растворов и результаты испытаний на морозостойкость

№ состава	Состав раствора	Расход компонентов раствора, кг/м <sup>3</sup>								Водопоглощение по массе %	Плотность раствора, кг/м <sup>3</sup>	Морозостойкость
		Минеральный порошок		Активный порошок			Червленский песок	Щелочной раствор				
		Вулканический туф	Мергель	Аспириционная пыль	Клинкерная пыль	Мергель 700 °С		Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	NaOH			
1	1:2	40		280	60		1360	180	42	2,5	1940	F75
2			40	280	60		1360	184	44	2,6	1938	F75
3	1:2	40			60	280	1383	165	32	2,6	1941	F75

№ состава	Состав раствора	Расход компонентов раствора, кг/м <sup>3</sup>							Водопоглощение по массе %	Плотность раствора, кг/м <sup>3</sup>	Морозостойкость	
		Минеральный порошок		Активный порошок			Щелочной раствор					
		Вулканический туф	Мергель	Аспирационная пыль	Клинкерная пыль	Мергель 700 °С		Червленский песок				
						Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	NaOH					
4			40		60	280	1383	168	36	2,8	1939	F75
5	1:3	20		120	30		1490	124	15	7,6	1880	F50
6			20	120	30		1490	126	17	7,5	1881	F50
7	1:3	20			30	120	1490	109	10	7,9	1875	F50
8			20			30	120	1490	110	12	7,7	1877

Объяснить снижение циклов попеременного замораживания и оттаивания можно снижением плотности раствора и увеличением водонасыщения по массе, непосредственно связанного с поровой структурой композита. На рисунке 7.29 представлены зависимости коэффициента морозостойкости от водопоглощения и плотности строительного раствора, на основании чего морозостойкость строительных растворов на БВЦА увеличивается с повышением плотности и уменьшением водонасыщения композита.

Для исследования морозостойкости бетона приготовлены образцы кубы размером 100 мм из наиболее эффективных вяжущих связок «реакционный компонент + клинкерная пыль 15% + минеральный порошок + щелочной раствор», в которых минеральный порошок добавляли в дозировке 10%, из окремненного мергеля, кирпичного боя, вулканического туфа, полученные 30 минутным помолотом в вибрационной шаровой мельнице ВМ–20, до удельной поверхности  $S_{уд}$  670 м<sup>2</sup>/кг, 485 м<sup>2</sup>/кг и 420 м<sup>2</sup>/кг соответственно. Применяемые добавки отличаются алюмосиликатной и кремнеземсодержащей природой, что должно благоприятно отразиться на свойствах и в частности морозостойкости бетона.

Щелочной затворитель использовался в эксперименте из метасиликата натрия Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> плотностью 1420 кг/м<sup>3</sup> и силикатным модулем 2,8. Отношение щелочной раствор реакционный компонент изменялось в зависимости от расхода минерального порошка в пределах 0,68 – 0,70, отношение мелкий заполнитель к реакционному порошку составило 1,4.

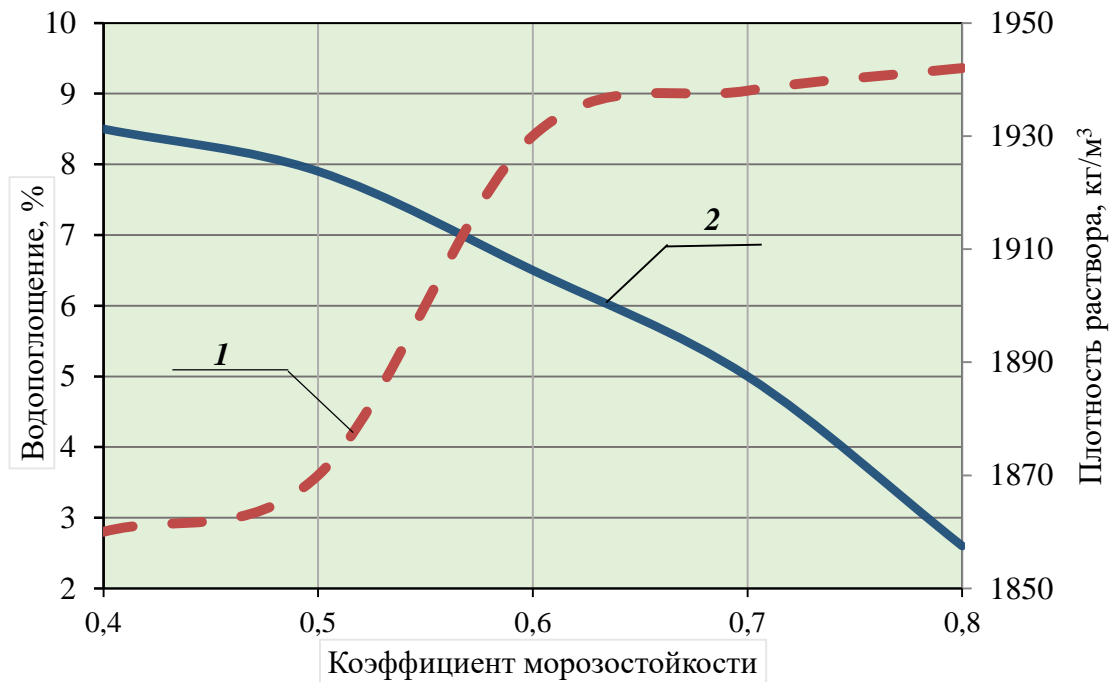


Рисунок 7.29 – Зависимость коэффициента морозостойкости от и плотности раствора (1) и водонасыщения (2)

Реакционный компонент – аспирационная пыль электрофильтров и мергель термообработанный при  $t = 700$  °С добавлялся в дозировке 85%. Крупный заполнитель из щебня Серноводского месторождения фракции 5 – 20 мм, мелкий заполнитель из кварцевого песка Червленского месторождения. Также были исследованы составы с введением в многокомпонентную систему сульфаниловой кислоты (0,8 %), ранее проведенные исследования подтвердили эффективность ее использования в вяжущих связках, так как был зафиксирован прирост прочности.

Исследование морозостойкости образцов проводили 2–ым ускоренным при многократном замораживании и оттаивании методом испытаний (ГОСТ 10060.0–95 «Бетоны. Методы определения морозостойкости. Общие требования»). Насыщение и оттаивание контрольных и экспериментальных образцов кубиков размером 70 мм (12 образцов с каждой серии состава) проводили в 5% растворе хлорида натрия, температура замораживания составляла  $-20$  °С. После каждого цикла замораживания и оттаивания проводили визуальный осмотр образцов на наличие изменений. Составы исследуемых бетонов и результаты испытаний на морозостойкость приведены в таблице 7.23.

Анализ полученных результатов позволяет отметить, что почти все разработанные составы бетонов можно считать морозостойкими, марка изменялась в пределах F200 – F300.

Таблица 7.23 – Составы бетонов и результаты испытаний на морозостойкость

№ состава	Расход компонентов бетонной смеси, кг/м <sup>3</sup>										Водопоглощение, %	Плотность бетона, кг/м <sup>3</sup>	Морозостойкость
	Минеральный порошок			Активный порошок			Червленский песок	Щебень	Сульфаниловая к-та	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>			
	ТКБ	Вулканический туф	Мергель	Аспирационная пыль	Клинкерная пыль	Мергель 700 °С							
1	50	–	–	332	75	–	630	1200	–	190	3,6	2320	F200
2	–	50	–	332	75	–	630	1200	–	210	3,2	2326	F300
3	–	–	50	332	75	–	630	1200	–	200	3,4	2325	F200
4	–	50	–	330	75	–	630	1200	3,0	180	3,0	2331	F50
5	50	–	–	–	75	332	630	1200	–	170	3,7	2322	F200
6	–	50	–	–	75	332	630	1200	–	190	3,6	2325	F300
7	–	–	50	–	75	332	630	1200	–	180	3,7	2323	F200
8	–	50	–	–	75	330	630	1200	3,0	160	3,1	2333	F50
9	–	–	–	375	75	–	630	1200	–	220	4,4	2318	F200
10	–	–	–	–	75	375	630	1200	–	190	4,6	2316	F200

Аспирационная пыль хорошо себя зарекомендовала в связке с вулканическим туфом и мергелем, результаты по прочности также существенно не отличаются, объясняется факт схожестью алюмосиликатной природы компонентов системы. К тому же порошок вулканического туфа с удельной поверхностью 420 м<sup>2</sup>/кг при смешивании с частицами аспирационной пыли с  $S_{уд}$  210 м<sup>2</sup>/кг создает плотную упаковку структуры цементного камня.

Добавка тонкомолотого кирпичного боя также показала результат по морозостойкости F200. Термоактивированный мергель в связке с естественной модификацией мергеля показал результат слабее F200; связки с вулканическим туфом циклов замораживания и оттаивания, объяснению этому почти одинаковая удельная поверхность порошков  $S_{уд}$  более 700 м<sup>2</sup>/кг, что приводит к снижению морозостойкости композита. Зависимость коэффициента морозостойкости от водопоглощения и плотности бетона приведена на рисунке 7.30.

Особое внимание нужно уделить составам с сульфаниловой кислотой (СК) в дозировке 0,8–1 % от массы вяжущего, как на основе аспирационной



пыли, так и на основе термоактивированного мергеля, эта добавка благоприятно повлияла на сроки схватывания, начало схватывания системы замедлилось более чем на 2 часа, расход щелочного раствора сократился, водонасыщение в 28 суточном возрасте минимальное 3%. Но образцы составов 4 и 8, казалось бы, должны показать наилучший результат по существующим закономерностям набора свойств бетона на клинкерных цементах, в нашем же случае при 3 цикле разгрузки из морозильной камеры кубики соответствующих составов раскрылись при перемене температурного режима, на рисунке 7.31 можно наблюдать процесс внезапного разрушения экспериментальных образцов.

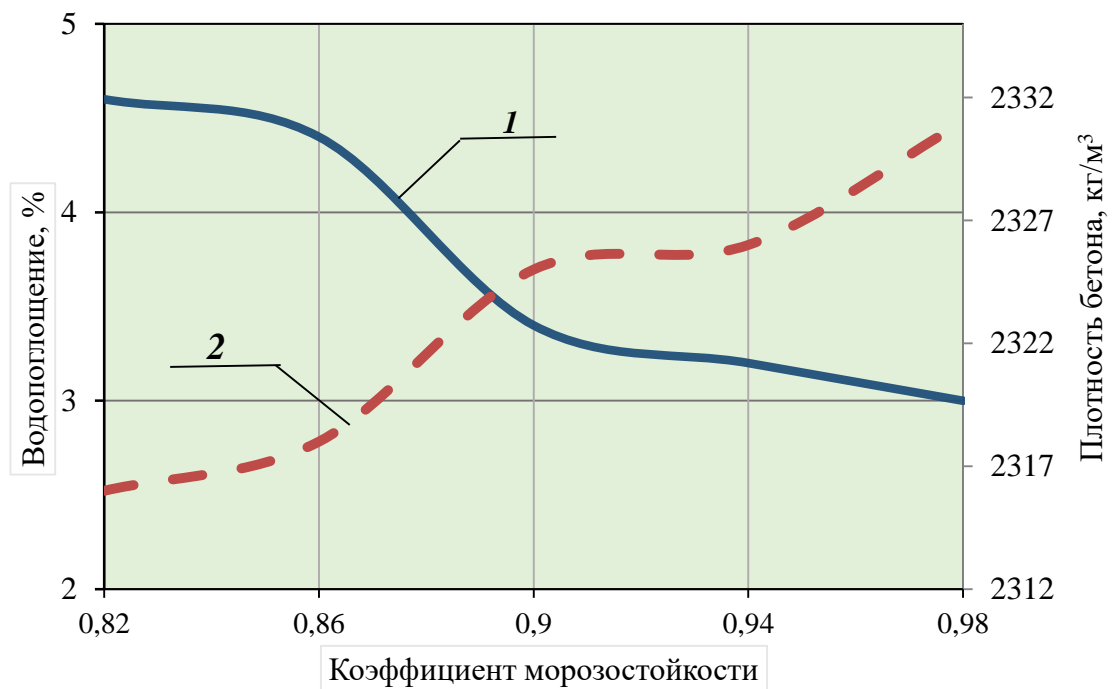


Рисунок 7.30 – Зависимость коэффициента морозостойкости от водонасыщения (1) и плотности раствора (2)

Объяснить этот факт можно химической природой сульфаниловой кислоты, при введении которой происходит снижение основности щелочной среды, оказав пластифицирующее действие на реологию смеси, она максимально снизила жидкую фазу, создав плотную структуру с минимальной пористостью, в результате при циклическом действии положительных и отрицательных температур внутри тела образовались высокие концентрации внутренних напряжений, что привело к разрыву связей и полному разрушению.

Немаловажными показателями, характеризующими эксплуатационную надежность зданий, можно считать водостойкость и неразрывно связанную с ней водонепроницаемость. Показатель водостойкости зависит от степени растворимости соединений цементного камня в воде и растворенными в ней веществами и определяется величиной активной поверхности взаимодействия, определяющей скорость гетерогенной реакции.

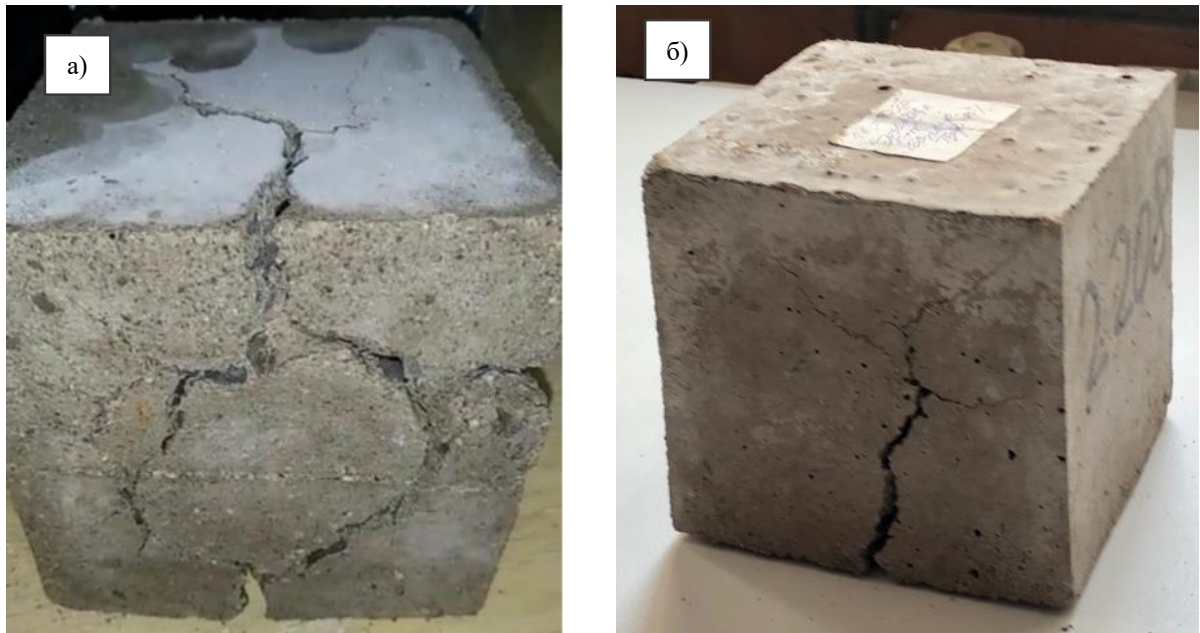


Рисунок 7.31 – Внезапное разрушение образцов щелочного бетона с добавкой СК: а) вяжущая связка «аспирационная пыль + клинкерная пыль 15% + минеральный порошок + щелочной раствор»; б) вяжущая связка «термоактивированный мергель + клинкерная пыль 15% + минеральный порошок + щелочной раствор»

Согласно теории П.А. Ребиндера [88] водостойкость и водонепроницаемость материала определяются структурой композита, и формирование ее происходит по двум принципиально разным построениям: коагуляционным и кристаллизационно–конденсационным. В первом случае структура сформирована кристаллами дисперсной фазы, связь между которыми осуществляется молекулярными когезионными силами, через прослойки жидкой фазы. Во втором варианте построения структуры кристаллы непосредственно контактируют друг с другом, совместным вращением [88]. Именно от характера построения структуры композита и зависят физико–механические и эксплуатационные свойства, и несомненно определяющая роль в проявлении этих показателей принадлежит внутренней пористости, с сетью открытых и условно–замкнутых пор и капилляров.

В работе [96] установил, что причинами снижения прочностных показателей бетона при длительном насыщении водой является

дополнительное водопоглощение некоторыми гидратными соединениями в результате чего происходит их размягчение, частичное растворение и вымывание при фильтрации; а возникающее расклинивающее давление устраняет упрочняющие мениски в порах и капиллярах на микроуровне.

Для подтверждения выдвинутых гипотез были проведены исследования водостойкости и водонепроницаемости для этих целей были приготовлены образцы кубы размером 100 мм, цилиндры размером 150 мм, по рецептурам, представленным в таблице 26, открытую пористость вычисляли по известной методике [54, 89]. Водостойкость исследовали по коэффициенту размягчения, водонепроницаемость исследуемых бетонов определяли ускоренным методом оценки воздухопроницаемости по ГОСТ 12730.5–84 с использованием прибора ВВ–2 (рисунок 7.33), результаты испытаний представлены в таблице 7.24.

Таблица 7.24 – Результаты испытаний бетонов

№ состава см. табл. 7.23	Показатели пористости			Прочность, МПа		Коэффициент размягчения	Водонепроницаемость
	Объем капиллярных пор $V_1, \%$	Показатель однородности пор по размеру $\lambda$	Объем контракционных пор $V_2, \%$	Воздушно-сухие	Водонасыщенные		
1	5,8	0,52	0,34	40,2	28,1	0,75	W4
2	5,6	0,41	0,21	45,0	35,5	0,79	W6
3	5,7	0,45	0,26	44,9	31,4	0,79	W6
4	5,3	0,42	0,34	44,6	32,1	0,72	W4
5	5,9	0,49	0,35	42,3	29,6	0,76	W4
6	5,8	0,40	0,23	45,2	34,8	0,77	W6
7	5,9	0,57	0,36	43,8	30,6	0,75	W4
8	5,4	0,43	0,36	43,5	31,7	0,73	W4
9	6,8	0,61	0,30	39,4	29,1	0,74	W2
10	6,6	0,64	0,34	40,2	28,1	0,75	W2

Исследование водостойкости установило факт адсорбционного снижения прочности бетона в водонасыщенном состоянии, так как в этом случае энергия распределяется неравномерно, и на поверхностном слое, находящемся в упругом напряженном состоянии, сконцентрирован большой

потенциал энергии. Именно на поверхностном слое бетона сосредоточено наличие микродефектов, которые и способствуют повышению смачиваемых участков и появлению расклинивающего действия молекул воды. Именно расклинивающее действие воды способствует возрастанию внутренних микронапряжений на наружных слоях водонасыщенного материала, и отрицательно отражается на прочности в итоге.



Рисунок 7.33 – Испытания на водонепроницаемость бетонных цилиндров на приборе ВВ–2

Результаты испытаний установили, что разработанные рецептуры бетонных композитов являются водостойкими материалами, так как коэффициент размягчения  $K_{\text{разм}}$  выше числового значения 0,7. Расклинивающие действия дипольных молекул воды оказывают свое влияние, водостойкость бетонных композитов с использованием сульфаниловой кислоты показала минимальный результат, что является следствием снижения рН щелочного раствора, и в процессе водонасыщения происходит выщелачивание щелочных катионов, что в результате сказывается на прочности в насыщенном водой состоянии бетона. Минеральные порошки алюмосиликатной природы из вулканического туфа и мергеля хорошо себя проявили в связке с аспирационной и клинкерной пылью  $K_{\text{разм}}$  0,75 – 0,79, термоактивированный мергель показал результаты немного слабее  $K_{\text{разм}}$  0,73 – 0,77.

Водонепроницаемость бетонного композита зависит в первую очередь от объема и характера поровой системы цементного камня и от самой структуры кристаллического сростка в целом.

Существуют разные трактовки, описывающие структурные развития и

связи в цементном камне, но если обобщить их, то можно охарактеризовать тремя уравнениями [88, 97, 101]:

$$\begin{aligned}\sigma &= \sigma_0(1-P)^A; \\ \sigma &= \sigma_0 \cdot e^{-BP}; \\ \sigma &= D \ln(P_0/P)\end{aligned}\quad (7.2)$$

где  $\sigma_0$  – прочность при нулевой пористости;

$P$  – пористость;

$P_0$  – пористость при нулевой прочности;

$A, B, D$  – константы.

Таким образом, можно сделать вывод, что с ростом пористости прочностные показатели падают уменьшается, при этом зависимость такая, что 1% увеличения пористости приводит к потере прочности на все 5–8%. Именно в этом направлении развита технология бетона, и существует закономерность водоцементного отношения, подтверждающая, что прочностные показатели зависят от В/Ц и с увеличением которого повышается пористость и снижается прочность материала.

Конечно же моделировать состав и структуру композита нельзя учитывая только эти аспекты, доля и природа реакционного компонента, его удельная поверхность, гранулометрия все это также будет влиять на пористость цементного камня. Даже если доля пористости будет к примеру, одинаковой, прочность композита может быть различной в виду отличия в строении порового пространства.

Существует несколько видов классификаций [54, 106], и изучив их понимаешь, как сложен вопрос о поровой структуре, ведь трудно определять по раздельности гелевые, контракционные и капиллярные поры (таблица 7.25).

Таблица 7.25 – Классификация поровой структуры цементного камня

Характеристика видов пор	
по Ф.М. Иванову	по Г.И. Горчакову
Ультра микропоры радиусом $< 50 \text{ \AA}$ , близкие к размерам молекул, жидкая фаза присутствует под действием твердофазовых переходов	Капиллярные поры размером от $1 \cdot 10^{-4}$ до $50 \cdot 10^{-4} \text{ см}$ , образовались в результате испарения физико-механической примешанной воды
Микропоры радиусом $50\text{--}1000 \text{ \AA}$ , жидкая фаза определяется поверхностью твердой фазы	Контракционные поры образовались в результате сокращения объема системы «вяжущее – жидкая фаза»

Характеристика видов пор	
Макропоры радиусом $>1000 \text{ \AA}$ , основная масса жидкой фазы находится в несвязанном состоянии	Поры геля размером от 15 до 40 $\text{ \AA}$ образованы адсорбционно связанной воды в гидратных оболочках частичек геля вяжущего

Аналитическим методом полученные показатели пористости (таблица 7.25) дают возможность проследить пропорциональную зависимость изменения плотности и водопоглощения бетона от объемов капиллярных и контракционных пор.

Невысокие значения открытых капиллярных и контракционных пор прогнозируют достаточно плотную и непроницаемую структуру цементного камня, надо отметить, что все составы бетонных композитов на БВЩА имеют марку по водонепроницаемости от W4 до W6, но характер пористости и преобладание открытой пористости все это отразилось на проницаемости цементного камня. Составы с применением сульфаниловой кислотой показали марку по водонепроницаемости W4.

Таким образом, проведенные исследования показали, что строительные композиты с использованием бесклинкерных вяжущих щелочной активации характеризуются достаточно хорошими эксплуатационными качествами, морозостойкость марка F 200 – 300, коэффициент размягчения выше показателя 0,7, что в пределах соответствия водостойким материалам и водонепроницаемость W4 – 6 достаточная для создания качественных и долговечных бетонных изделий.

### **7.5 Исследование стойкости цементного камня на бесклинкерных вяжущих щелочной активации в процессе эксплуатации**

Строительным композитам щелочного затворения при неточностях проектирования свойственна характерная особенность – это появление высолов в процессе эксплуатации. Тепловые воздействия на бетон существенно снижают риск появления белого налета, но при твердении в естественных условиях высолообразование имеет место.

Для выявления этого неприятного явления на поверхности бетонных композитов проводили эксперимент по следующей методике. Изготавливались образцы балочки размером 100x100x400 мм из вяжущих связок «аспирационная пыль + клинкерная пыль 15% + барханный песок +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  +  $\text{NaOH}$ » в которых минеральный порошок добавляли в дозировке 10 и 20 %, полученный 30 минутным помолотом в вибрационной шаровой мельнице ВМ–20, до удельной поверхности  $S_{уд}$  670  $\text{ м}^2/\text{кг}$ . Щелочной затворитель использовался в обоих случаях смешанный (80:20 %) из метасиликата натрия



$\text{Na}_2\text{SiO}_3$  плотностью  $1420 \text{ кг/м}^3$  и силикатным модулем 2,8 и едкого натра (20%) плотностью  $1250 \text{ кг/м}^3$ . Отношение щелочной раствор реакционный компонент изменялось в зависимости от расхода минерального порошка в пределах 0,68 – 0,70. Реакционный компонент – аспирационная пыль электрофильтров в дозировке 65 – 75%. Крупный заполнитель из щебня Серноводского месторождения фракции 5 – 20 мм, мелкий заполнитель из кварцевого песка Червленского месторождения.

Образцы твердели в воздушно–сухих условиях в течение 28 суток, после чего их помещали в сосуд с водой в вертикальном положении, уровень воды только на 4 –5 см омывала образцы, остальная часть образцов подвергалась обдуванию воздухом  $t = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ежедневно в течение 3–4 часов на протяжении 7 дней. Далее открытая часть образцов визуально осматривалась на наличие высолообразований в течение 6 месяцев. Бетонные призмы из исследуемых составов продемонстрированы на рисунке 7.34, на образце с минеральным порошком из барханного песка в дозировке 20% обнаружены высолы в небольшом количестве.

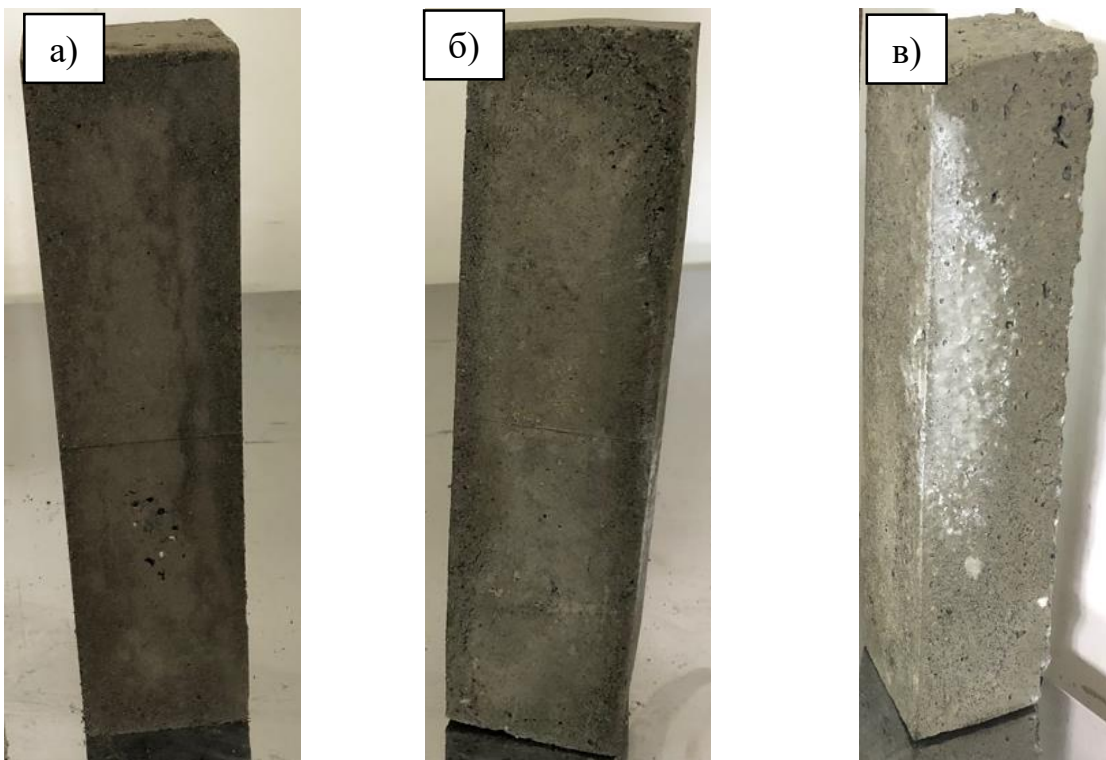


Рисунок 7.34 – Бетонные призмы на вяжущих связках «аспираторная пыль + клинкерная пыль 15% + барханный песок +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  +  $\text{NaOH}$ »; а) – без добавочный; б) 10% барханный песок; в) 20% барханный песок

Причина появления белого налета кроется именно в минеральной добавке из барханного песка. Изначально выбор именно этого порошка в этом



эксперименте был обоснован химическим составом:

– барханные 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.

Необходимо было проследить, как повышенное содержание щелочных оксидов  $K_2O = 1,44\%$  и  $Na_2O = 1,35\%$  в дальнейшем отразится на процессе высолообразования. Значит 20% введение этой добавки способствовало появлению KOH и NaOH, что является следствием того, что щелочные оксиды находятся не в связанном состоянии, в структурной алюмокремнекислородной цепочке катионы  $K^+$  и  $Na^+$  химически не зафиксированы в структуре, из-за переизбытка. Это и приводит к свободному движению и возникновению щелочей KOH и NaOH. Ряд исследований [87 – 92] подтвердил при наличии катионов щелочных металлов Na и K в несвязанном виде, они не инкорпорируются в структуру, а дислоцируются на поверхностном слое бетона. И во избежание негативного последствия высолов необходимо связать свободные щелочные оксиды в стабильные гидратные соединения, оптимизируя рецептуры использованием дополнительных источников алюмосиликатной природы.

Применение бетонов на БВЩА на промышленном уровне приводит к возникновению вопросов, связанных с долговечностью композитов в различных условиях: естественных, повышенной влажности, щелочных и кислых. Ранее были разработаны способ получения кислотоупорного вяжущего и вяжущее вещество на основе высокоактивного метакеолина [384, 385], позволяющие за счет уникальных свойств бесклинкерных композитов повышать эффективность получения кислотоупорных композитов, стимулируя исследования для полноценного практического внедрения.

Исследование поведения вяжущих щелочной активации в агрессивных средах проводили согласно методике [380], для этого готовили образцы – балочки размером 20x20x100 мм, которые после распалубки помещались в сушильный шкаф при температуре 50 °C на 24 часа и через 26 суток нормально-влажностного твердения часть из них была полностью погружена в разные среды: вода, раствор 3% серной кислоты и 3% едкого натра.

На протяжении всего периода исследования образцы визуально обследовались и на основании этого делались выводы. При достижении 6 месяцев и 1 года образцы балочки испытывали на предел прочности на сжатие и вычисляли коэффициент стойкости с точностью 0,01.

Исследования стойкости цементного щелочного камня действию агрессивных сред проводили на образцах, из следующих компонентов: аспирационная и клинкерная пыли электрофильтров вращающейся печи, окремненный мергель, вулканический туф, раствор гидроксида натрия и

жидкого стекла натриевого с силикатным модулем 2,8 и плотностью 1,42 г/см<sup>3</sup>, ускоритель гидролиза и образования геля кремниевой кислоты – кремнефтористый натрий Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (ТУ 113–08–587–86), кремнийорганическая жидкость – метилсиликонат натрия (ГКЖ–11) и кварцевый песок Вольского карьера. Оптимальная дозировка всех компонентов вяжущей системы была определена лабораторными испытаниями и представлена в таблице 7.26.

Таблица 7.26 – Рецептуры и свойства вяжущих щелочной активации

№ п	Компоненты	Состав, масс. %	Предел прочности на сжатие, МПа	Кислото–стойкость в 3% растворе H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %	Щелоче–стойкость в 3% растворе NaOH, %
1.	Аспирационная пыль Клинкерная пыль Мергель Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> NaOH Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> .	31,0 31,0 21,4 11 0,6 5	60,7	90,2	–
2.	Аспирационная пыль Клинкерная пыль Вулканический туф Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> NaOH Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> .	31,0 31,0 21,4 11 0,6 5	62,4	92,3	–
3.	Аспирационная пыль Клинкерная пыль Мергель Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> NaOH Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> ГКЖ–11	35,6 25,6 21,4 11 0,6 5 0,8	63,4	95,1	–

№ п	Компоненты	Состав, масс. %	Предел прочности на сжатие, МПа	Кислото–стойкость в 3% растворе H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %	Щелоче–стойкость в 3% растворе NaOH, %
4.	Аспирационная пыль Клинкерная пыль Вулканический туф Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> NaOH Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> ГКЖ–11	35,6 25,6 21,4 11 0,6 5 0,8	66,5	95,4	–

Необходимо отметить, что исследуемые композиты на БВЩА можно считать достаточно кислотостойкими, на протяжении 1 года ни визуальных изменений, ни существенных потерь в прочности не зафиксировано (рисунок 7.35 а, б). Но если рассматривать их отношение к действию щелочей, то следует заметить, что через 60 суток образцы частично покрылись мелкими трещинами.

Полученные результаты подтверждают высокое сопротивление действию кислот, коэффициент кислотостойкости 90,2 – 92,3 %, а при использовании в рецептуре вяжущей щелочной связки метилсиликоната натрия кислотостойкость увеличилась на 4,5 – 5,0 %. Минеральный порошок из вулканического туфа зарекомендовал себя лучше окремненного мергеля, и это благодаря повышенному содержанию алюмосиликатов в химическом составе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 13,67%; SiO<sub>2</sub> = 74,29%.





Рисунок 7.35 – Образцы бесклинкерных вяжущих щелочной активации после испытаний; а) на кислотостойкость; б) на щелочестойкость

Аспирационная пыль содержит в своем составе определенную долю слабообожженных глинистых минералов, продукта термообработки каолинита  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  в виде аморфизированной формы каолинитового ангидрида  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , алюмокремнекислородная цепочка  $Si-O-Al-O-Si$  разрушается под действием щелочной среды, в результате сложных процессов геополимеризации образуется трехмерный полимерный каркас (алюмосиликатный гидрогель) [372]. Щелочные катионы натрия входят в состав каркаса и компенсируют отрицательный заряд, создаваемый при выстраивании тетраэдров  $AlO_4$  между кремнекислородными тетраэдрами, а алюминий создает дефицит положительного заряда, который компенсируется вхождением в структуру каркаса щелочных катионов. Таким образом, катионы натрия, находясь заземленными в прочной связи алюмосиликатного каркаса, способствуют синтезу водостойкого и кислотоупорного материала.

Образуемые гидратные новообразования отличаются характерным алюмосиликатным происхождением, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа (рисунок 7.36, таблица 7.28), присутствие которых и является результатом повышения прочности и стойкости против агрессивных кислых сред.

Таблица 7.27 – Состав основной массы, в вес. % (место анализа на рисунке 7.36)

Спектр	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	FeO	Итого
1	2.55	1.20	32.98	49.97	7.44	0.25	1.00	1.00	1.45	97.80

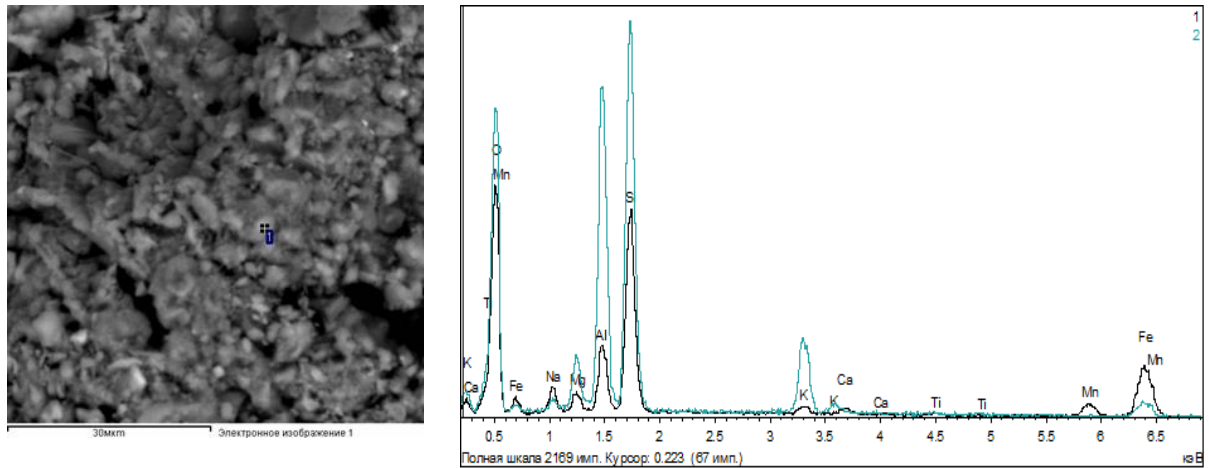


Рисунок 7.36 – Гидраты алюмосиликатов кальция основной массы

Полученные композиции можно охарактеризовать кислотостойкими и рекомендовать для производства строительных композитов, работающих в кислых средах, но важно учитывать и слабую щелочестойкость. Разработанная технология получения щелочного вяжущего способствует повышению эффективности бесклнкерных строительных композитов, путем снижения себестоимости, улучшения физико–механических свойств конечного продукта, а также способствует расширению сырьевой базы бесклнкерной технологии, за счет использования активированных щелочным раствором отходов цементной промышленности, не требующих тепловой обработки и длительного измельчения.

### 7.6 Разработка специальных составов бетонных композитов с улучшенными свойствами

Для получения бетонов с повышенными прочностными показателями не менее 60 МПа, были разработаны специальные составы с использованием достаточно распространённого модификатора техногенной природы – микрокремнезема (МК), состоящего из ультрадисперсных частичек аморфизированного стекла с содержанием  $\text{SiO}_2 = 98\%$  и размером 0,1 – 0,2 мкм, что в 50 – 100 раз превышает размер частиц портландцемента. Высокая удельная поверхность повышает растворимость и реакционную активность этого порошка, 150 – 300 мг по поглощению  $\text{CaO}$  из раствора [90– 103].

Достоинства микрокремнезема безграничны, МК реагирует с гидроокисью кальция с образованием дополнительной порции низкоосновных гидросиликатов кальция, благодаря своей чистоте и дисперсности высокоактивные микросферы, покрывая частицы составляющих композитной смеси, создают пластифицирующий и уплотняющий эффекты, заполняя

межзерновой пространство прочными новообразованиями, тем самым растет адгезия с заполнителем [108].

Установлено, что микрокремнезем имеет способность оказывать влияние на щелочность жидкой фазы в поровом пространстве цементного геля, связывая катионы щелочных металлов, уровень рН в порах бетонного камня снижается с 14 до 12,5 с добавлением 15% МК, а при дозировке 25% происходит практически нейтрализация всей свободной извести [108].

Добавка микрокремнезема содействует приросту прочности и увеличению циклов попеременного замораживания и оттаивания, обеспечивая стабильность свойств бетона, и повышая эти показатели на 20–25% значения тяжелых без добавочных бетонов. Важным свойством микрокремнезема следует считать способность связывать щелочные оксиды, свободно мигрирующие на поверхности композитов и в результате карбонизации, образующие высолы. Так вот добавка МК способна предотвращать процессы карбонизации, щелочной коррозии и высолообразования.

Если сравнивать МК с добавками вулканического туфа, барханного песка, содержащими высокую долю кремнеземистого вещества, то надо отметить полную противоположность характера свойств, так исследуемые ранее добавки состоят из 100% кристаллической структуры, а микрокремнезем на 98% аморфная фаза, при этом если минеральные порошки мы готовили длительным измельчением в помольном агрегате, то МК является изначально высокодисперсным материалом с удельной поверхностью более 1600 м<sup>2</sup>/кг.

Исследование свойств бетонных композитов с использованием высокоактивной добавки микрокремнезема как компонента, выполняющего роль модификатора и пластификатора, регулирующего свойства вяжущей связки «аспирационная пыль 60% – клинкерная пыль 40%» щелочного затворения позволит оценить ее влияние и эффективность. Для разработки специальных составов бетонов были использованы следующие составляющие: аспирационная и клинкерная пыли электрофильтров вращающихся печей, микрокремнезем Челябинского металлургического комбината. Химический состав микрокремнезема, % масс.: SiO<sub>2</sub> = 94,4 – 96,2; (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O) = 1,7 – 2,1; CaO = 0,62 – 1,2; ппп = 0,48 – 3,28. Удельная поверхность микрокремнезема исследованная на приборе ПСХ–12 достигала среднего значения 1620 м<sup>2</sup>/кг. В качестве заполнителей для получения достаточно высокой прочности было решено использовать качественный материал, крупные пески и гранитно–диабазовый щебень фракции 5–20 мм Алагирского месторождения, характеристики заполнителей приведены в таблицах 7.28 и 7.29.

Таблица 7.28 – Характеристики Алагирского песка

Наименование показателя		Значение показателя					
Зерновой состав песка	Размер сит, мм	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	< 0,16
	Частные остатки, %	18,3	12,3	25,8	30,5	10,5	2,6
	Полные остатки, %	18,3	30,6	56,4	86,9	97,4	
Модуль крупности		2,9					
Содержание пылевидных и глинистых частиц, %		0,83					
Истинная плотность зерен, кг/м <sup>3</sup>		2691					
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>		1472					
Класс песка по зерновому составу		1-й					
Пустотность песка, %		43,6					

Таблица 7.29 – Свойства щебня из гранитно–диабазовых пород

Наименование показателя		Значение показателя					
Зерновой состав щебня	Подбор сит, номер сита	1,25Д	Д	0,5(Д+d)	d	2,5	< 2,5
	Размер сит, мм	25	20	12,5	5	2,5	–
	Частные остатки, %	0	4,2	40,5	54,4	0,8	0,2
	Полные остатки, %	0	4,2	44,6	99,0	99,8	100
Прочность щебня (марка по дробимости)	фр. 5–10 мм	1200–1400					
	фр. 10–20 мм	1200–1400					
Нас. плотность, кг/м <sup>3</sup>		1485					
Истин. плотность, кг/м <sup>3</sup>		2720					
Сред. плотность, кг/м <sup>3</sup>		2620					
Содержание дробленых зерен, %		92,5					
Содержание зерен пластинчатой (лещадной) и игловатой форм, %		9,2					
Содержание зерен слабых пород, %		2,2					
Содержание пылевидных и глинистых частиц, %		0,6					
Содержание глины в комках, %		нет					
Пустотность щебня, %		43,3					
Истираемость щебня		И–1 (потеря по массе 20 %)					
Морозостойкость щебня		F300					



Проведенные ранее исследования установили короткие сроки схватывания вяжущих связок на основе аспирационной пыли с  $S_{уд} = 280 \text{ м}^2/\text{кг}$  при затворении водным раствором натриевого жидкого стекла плотность  $1420 \text{ кг}/\text{м}^3$  и силикатным модулем 2.4, принимались различные рецептурно-технологические мероприятия для замедления этого показателя, поэтому в первую очередь необходимо изучить влияние МК на свойства цементного теста (таблица 7.30).

Таблица 7.30 – Свойства вяжущих систем на промышленных отходах

Содержание МК, %	Аспирационная + клинкерная пыли + $\text{Na}_2\text{SiO}_3$		
	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, час – минута	
		начало	конец
0	60,3	00 – 32	00 – 51
5	56,7	00 – 28	00 – 47
8	55,4	00 – 28	00 – 45
10	54,1	00 – 25	00 – 42
15	53,2	00 – 22	00 – 38

Как показали результаты исследования, микрокремнезем оказался эффективным по отношению к нормальной густоте щелочного теста, потребность в жидком натриевом стекле уменьшилась на 10,2 – 11,7 % при введении добавки в пределах 5 – 15 %, расход щелочного затворителя изменялся в пределах 80 – 100 л/м<sup>3</sup>. Микрокремнезем материал высокодисперсный и частички его имеют округлую форму микросфер (рисунок 7.37), рельеф поверхности гладкий.

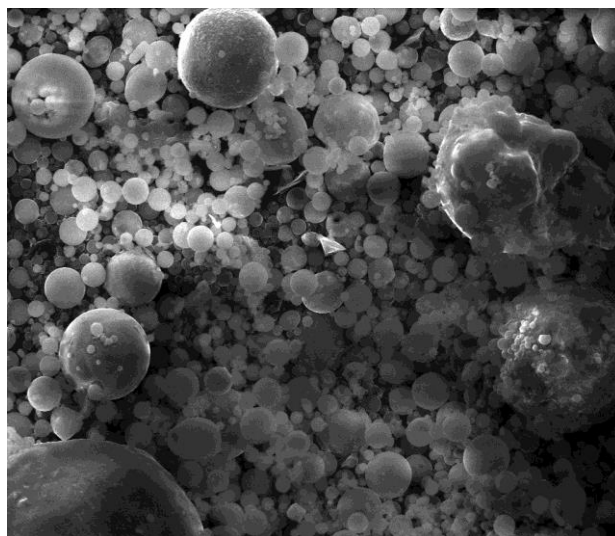


Рисунок 7.37 – Микрофотография частичек микрокремнезема

Гладкие частицы микросфер уменьшают силы трения в твердой фазе, и не создают на поверхности зацеплений. Благодаря своей ультра дисперсности микросферы осаждаются на зернах реакционного компонента и выполняют роль в своем роде «смазки» в процессе физико–механического взаимодействия твердых частичек между собой, в результате происходит пластифицирование цементного щелочного теста, снижающее нормальную густоту. Но введение высокодисперсной добавки придает цементному тесту большую связность, за счет чего сроки схватывания сокращаются на 7 – 14 минут начало и 9 – 14 минут конец схватывания.

Получается все исследуемые добавки: аспирационная пыль, клинкерная пыль, микрокремнезем являются продуктами высокотемпературной обработки, собранными в пылеочистных системах и обладают химической активностью, поэтому и происходит ускоренное формирование первичной структуры цементного камня.

Далее исследовалось влияние содержания добавки МК на прочность цементного камня 28 суточного возраста в зависимости от условий выдерживания, часть образцов после предварительного выдерживания в течение 10 часов подвергалась тепловлажностной обработке по режиму 3+4+2 при температуре изотермической выдержки 80 °С, часть твердела в нормально–влажностных условиях, на рисунке 7.38 приведены результаты испытаний.

Введение добавки микрокремнезема по–разному отразилось на свойствах цементного камня на основе вяжущей связки из двух компонентов «аспираторная – клинкерная пыли», тепловлажностная обработка благоприятна для набора прочности, при содержании добавки МК 5% прочность увеличилась на 25,4 % и составила 65,7 МПа; твердение в нормально–влажностных условиях немного по другому действует на прочность цементного камня, введение МК в дозировке 7% способствовало достижению максимальной прочности 62,2 МПа, что на 33,1 % повысило прочность в сравнении с контрольным образцом. Добавка микрокремнезема обладает упрочняющим действием, при дозировке 5 % в условия ТВО, и 7% при твердении в НВУ; после предварительной выдержки температура считается катализатором набора прочности.

Полученные результаты показали, что добавка МК – это активная минеральная добавка, обладающая пластифицирующим эффектом; высокая удельная поверхность частиц ферросилиция заполняет межзерновое пространство цементного камня, уплотняя его; связывает оксиды кальция и натрия с образованием трудно растворимых соединений типа гидросиликатов

кальция и натрия; повышает растворимость аспирационной и клинкерной пыли.

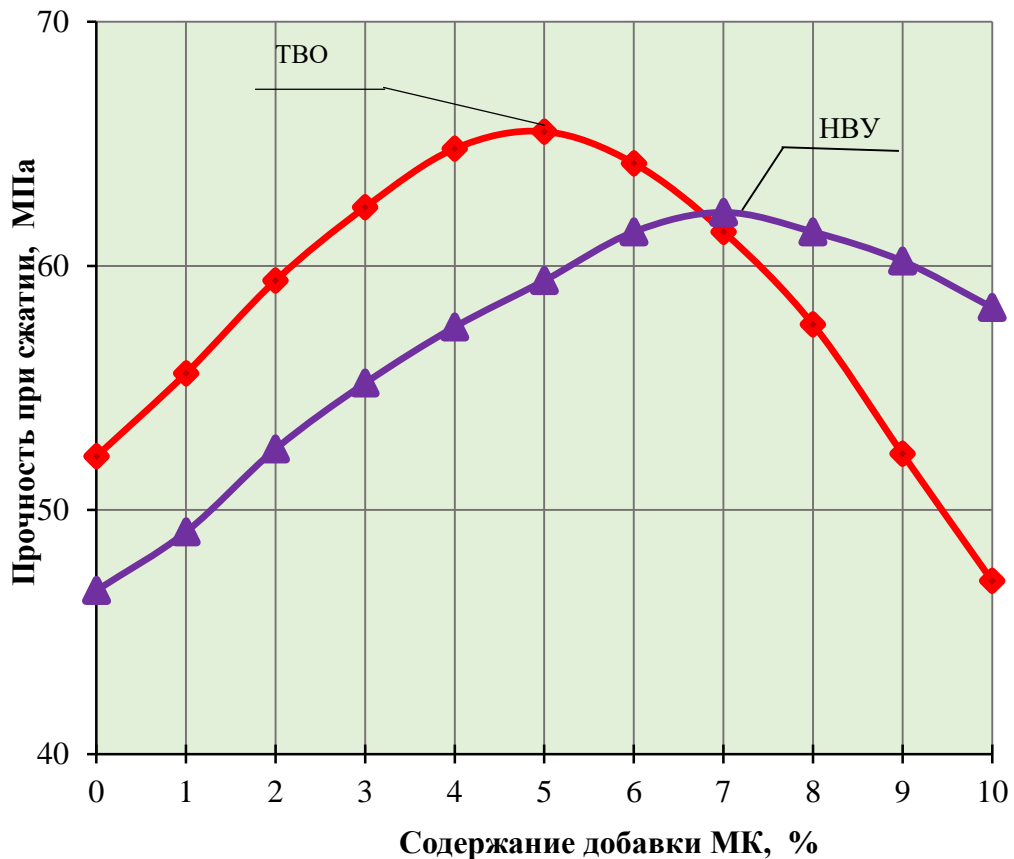
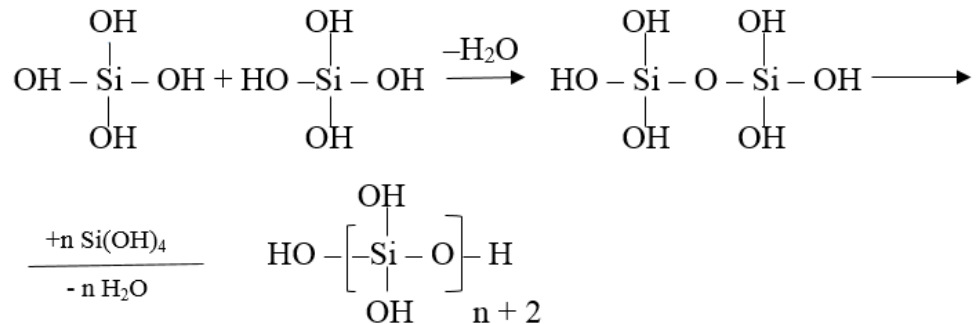


Рисунок 7.38 – Зависимость влияния содержания микрокремнезема на прочность цементного камня после ТВО и НВУ

Эффективность микрокремнезема проявляется только в определенных границах присутствия в составе системы и зависит от условий твердения образцов вяжущего, при твердении после ТВО этот диапазон 4–6%, при НВУ выдерживания 6–8%. В обоих случаях наблюдается равномерное снижение прочности при увеличении дозировки микрокремнезема выше обозначенных. Обоснованию этому служат химические превращения активного кремнезема в условиях высокого содержания этого вещества, приводящего к изменениям водородного показателя среды. Высокая щелочность среды системы вызывает быстрое диспергирование порошкообразных компонентов, и микрокремнезема в частности, а процессы протекающие в композиции можно описать уравнением:  $(\text{SiO}_2)_n + 2n\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow n\text{Si}(\text{OH})_4$ .

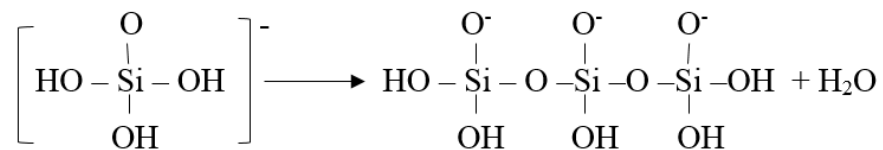
В зависимости от водородного показателя среды диспергация кремнезема изменяется, при  $\text{pH} < 8$  растворимость микрокремнезема –  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л, а при  $\text{pH} = 11$  она существенно увеличивается  $50 \cdot 10^{-3}$  моль/л, и происходит это за счет выпадения в осадок нестабильной ортокремниевой

кислоты  $\text{Si}(\text{OH})_4$  и ионов  $(\text{Si}(\text{OH})_6)^{2-}$ . В результате преобразований при изменениях щелочности среды проходят цепные реакции поликонденсации, приводящие к сшиванию цепочек и образованию поликремниевой кислоты [74, 75, 118–120].



Гель кремниевой кислоты имеет несколько ионизированных форм, которые изменяются в зависимости от pH среды, так если  $\text{pH} < 8$  образуется  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , при  $\text{pH} = 11,5$  –  $\text{SiO}_4^{4-}$  [121, 122].

Реакция полимеризации мономерного аниона  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  протекает в очень короткие сроки:

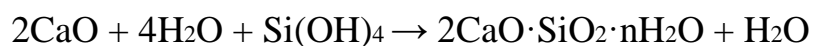
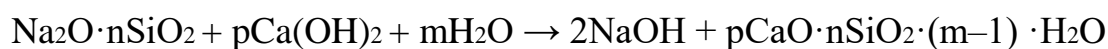


Микрокремнезем как было установлено является активной добавкой, состоящей на 94 – 96% из аморфной составляющей, при увеличении дозировки поровое пространство твердеющей системы насыщается значительным количеством кремниевой кислоты, что приводит к снижению pH среды из-за кислотного оксида  $\text{SiO}_2$ , в результате начинается поликонденсация ионов  $\text{Si}(\text{OH})_6$  и поры и капилляры цементного камня заняты слабо связанными коллоидным гелем из обводненного  $\text{SiO}_2$  и именно это ухудшает свойства вяжущей связки при высоких дозировках МК. Визуально даже цвет образцов с высоким содержанием микрокремнезема изменяется, становясь сероватым.

В случае если дозировка добавки МК ниже рекомендуемой межзерновое пространство содержит небольшое количество кремниевой кислоты, и это не особо влияет на pH среды, в результате реакций полимеризации не наблюдается, вяжущая система твердеет, образуя прочную структуру.

При повышении дозировки МК в поровом пространстве увеличивается присутствие кремнезема  $\text{SiO}_2$ , что способствует росту температуры в твердеющей системе, поэтому при ТВО количество добавки требуется меньшее, чем при НВУ.

Реакционная способность аспирационной пыли определяется как было установлено не только наличием стеклофазы и значением pH щелочной среды, но присутствием активных минеральных добавок, вступающих во взаимодействие с продуктами растворения аспирационных минералов с образованием в результате кристаллического сростка цементного камня. Добавка микрокремнезема и относится к такому типу веществам, она оказывает сильное воздействие на деструкцию алюмокремнекислородных цепочек и связывает их в результате  $2\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$  катионного обмена, оказывая стимулирующее действие. Также аморфная модификация кремнезема способна диспергироваться в растворе NaOH с образованием  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$  силикатов натрия и сложных труднорастворимых соединений типа низкоосновных силикатов кальция:



Следовательно, повышение прочности в первые сроки твердения обусловлено именно физическим взаимодействием высокодисперсных частичек и их поверхностной энергии. На рисунке 7.39 приводятся результаты исследования влияния добавки микрокремнезема на свойства модифицированного цементного камня: водонасыщение и плотность.

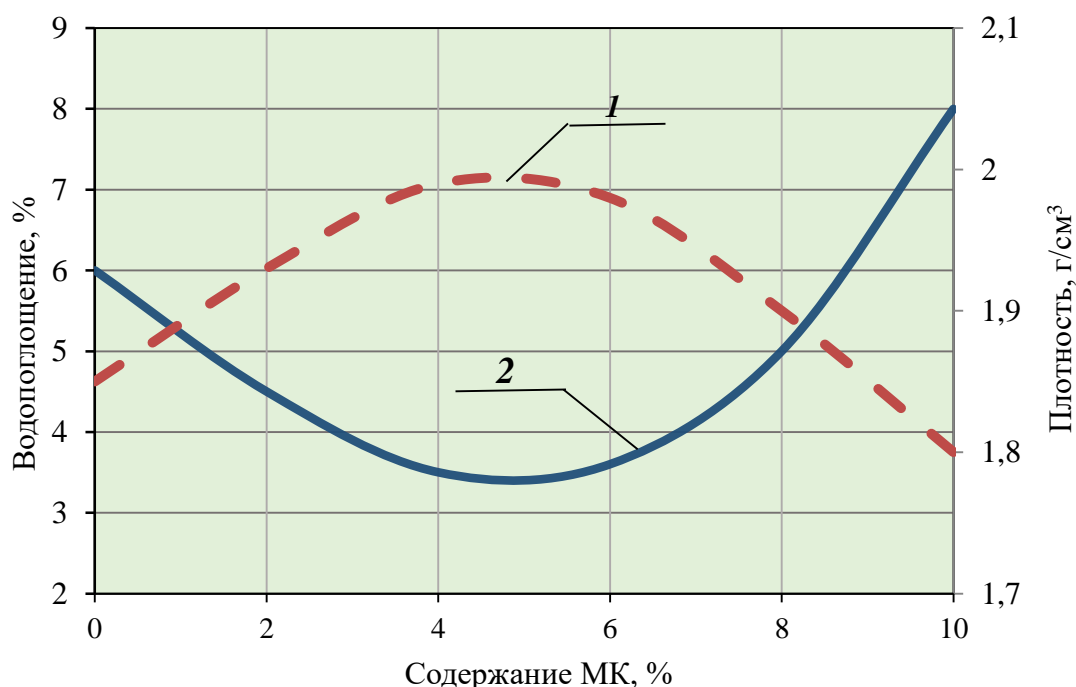


Рисунок 7.39 – Зависимости влияния МК на плотность (1) и водопоглощение (2) цементного камня после ТВО

Таблица 7.31 – Составы и физико–механические свойства специальных бетонов на БВЩА

№ состава	Расход компонентов бетона, кг/м <sup>3</sup>					Расход ЩР, л/м <sup>3</sup>		Прочность, МПа				Модуль упругости, МПа · 10 <sup>3</sup>	Класс бетона
	АП	КП	Песок	Щебень	МК	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	NaOH	кубиковая		призменная			
								НВУ	ТВО	НВУ	ТВО		
1	200	120	660	1100	–	160	40	43,6	47,2	20,6	24,3	19,7	30
2	250	150	600	1100	–	180	50	44,2	49,5	28,1	32,4	24,6	30
3	200	120	660	1100	15	160	40	60,2	64,8	37,5	40,1	31,5	40
4	250	150	600	1100	20	180	50	63,7	67,6	40,2	42,5	35,0	40

Примечание: АП – аспирационная пыль; КП – клинкерная пыль; ЩР – щелочной раствор; МК – микрокремнезем; НВУ – нормально–влажностные условия; ТВО – тепловлажностная обработка

Введение добавки МК в дозировке 5% снижает потребность в щелочном растворе, тем самым повышается плотность цементного камня после ТВО с 1,8 до 2,0 г/см<sup>3</sup>, водонасыщение уменьшается с 6,0 до 3,5%.

Для исследования свойств бетонных композитов на предлагаемых вяжущих связках, состоящих из двух компонентов «аспирационная – клинкерная порошки» и введением в формовочную смесь добавки микрокремнезема были изготовлены образцы кубы размером 100 мм и призмы размером 100x100x400 мм, часть из которых после предварительной выдержки в течение 10 часов подвергалась ТВО, после чего 27 суток твердела в НВУ, другая часть твердела 28 суток в НВУ. В качестве затворителя использовали смешанный щелочной раствор из натриевого жидкого стекла с силикатным модулем 2,8 и плотностью 1420 кг/м<sup>3</sup> и 20% раствора едкого натра плотностью 1250 кг/м<sup>3</sup>.

Для проведения сравнительного анализа и сопоставления результатов дозировку добавки было решено использовать одинаковую 5%, от массы вяжущей связки. Составы и физико–механические свойства бетонов представлены в таблице 7.31.

Добавка МК являясь пластифицирующим компонентом в вяжущей связке, в формовочной смеси для приготовления бетона не проявила способность снижать отношение щелочной раствор / реакционный порошок.

Ранее отмечалась способность микрокремнезема оказывать влияние на нормальную густоту цементного теста, на его связность и на ухудшение тиксотропности, поэтому для получения равноподвижной бетонной смеси требуется практически одинаковый расход щелочного раствора. Наличие аморфных субстанций микрокремнезема повышает концентрацию продуктов деструктивного распада минеральных соединений реакционного порошка, увеличивает объем низкоосновных гидросиликатов кальция и натрия, армирует дисперсионную среду, повышая прочность, способствует быстрому переходу гидрозолей в твердую фазу в результате кристаллизации коагуляционной структуры.

Полученные результаты подтвердили эффект добавки микрокремнезема, кубиковая, призмная прочности и модуль упругости возросли в сравнении с без добавочными составами. Кубиковая прочность с введением 5% МК (состав 4) возросла на 44,1 % при нормально–влажностных условиях твердения; на 36,5 % при образцов после ТВО. Призмная прочность также увеличилась, МК благоприятно влияет на этот показатель, при НВУ прирост составил 43 %, после ТВО 31,2 %.

Модуль упругости возрос на 42 – 44 %, марка бетона повысилась с В30 до В40, добавка высокоактивного микрокремнезема способствует



упрочнению жесткости цементного камня, за счет образования дополнительного количества войлочных гидросиликатов и гидроалюмосиликатов кальция и натрия, электронно–зондовые анализы этому подтверждение (рисунок 7.40, таблица 7.32).

Таблица 7.32 – Результаты анализа агрегата кристаллов кальциевых силикатов (участки анализа указаны на рисунке 7.42)

спектр	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	FeO	Итог
1	–	–	2.68	9.45	–	64.97	8.94	85.90
2	–	–	1.80	11.56	–	55.05	16.66	85.00
3	0.58	1.15	3.73	25.47	–	60.10	2.99	94.00
4	0.54	0.51	3.09	22.07	0.48	56.82	6.16	89.60
5	–	1.82	2.50	31.94	–	53.31	1.77	91.20

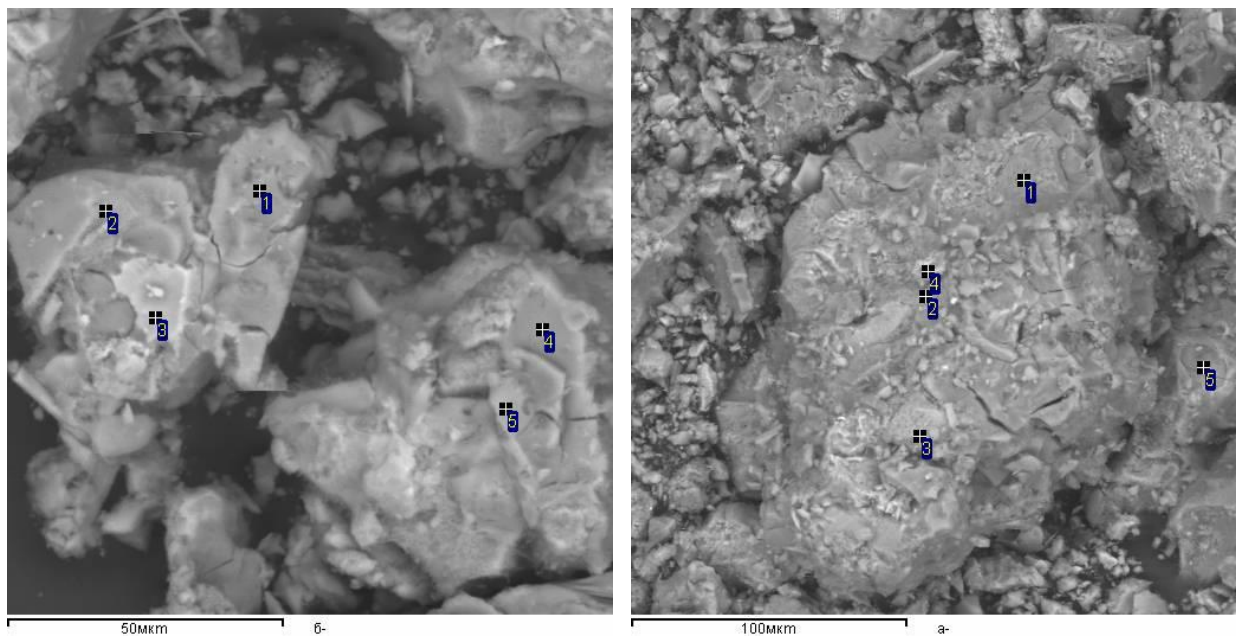


Рисунок 7.40 – Типичные агрегаты кристаллов кальциевых силикатов

Образцы призмы с введением 5% добавки МК, твердеющие в течение 6 месяцев при НВУ и после ТВО при визуальном осмотре наличие высолов не обнаружили, конечно же это заслуга активного кремнезема, связывающего свободные щелочи, вступающего во взаимодействие с продуктами диспергации аспирационной и клинкерной пыли, на рисунке 7.41 продемонстрированы экспериментальные образцы бетона.



Рисунок 7.41 – Образцы призмы с 5% МК:  
а) НВУ твердения; б) после ТВО

Полученные составы специальных бетонов с использованием добавки МК в дозировке 5 % исследовались на морозостойкость и водонепроницаемость (таблица 7.33), результаты свидетельствуют об эффективности этой добавки, морозостойкость увеличилась с марки F300 до F400, водонепроницаемость с W4 до W8, можно констатировать, что структура цементного камня улучшилась при модификации МК.

Таблица 7.33 – Исследование морозостойкости и водонепроницаемости

Составы бетона (таблица 7.31)	Состав 2	Состав 4
Морозостойкость марка F	F300	F400
Водонепроницаемость марка W	W4	W8

Таким образом, доказана высокая эффективность добавки активного кремнезема, являющейся и пластификатором и участвующей в процессах структурообразования. Получены специальные составы бетонов с прочностью выше 60 МПа, класса В40 независимо от условий твердения, модуль упругости

более  $30 \cdot 10^3$  МПа, следовательно, именно добавка активного кремнезема при дозировке 5–7% создает благоприятные условия для получения прочного и долговечного искусственного камня.

Образцы кубы размером 10 см (состав 4) были распилены для визуального описания структуры, равномерности распределения компонентов твердой фазы в теле бетона и выявления процессов расслоения при наличии таковых. На рисунке 7.42 представлены образцы, согласно осмотру можно констатировать, структура композита достаточно плотная, можно отнести к порфиоровому типу, зерна заполнителя отделены друг от друга толстой прослойкой цементного теста, характерно "плавающее" расположение наполнителей и заполнителей в бетоне.

Добавка микрокремнезема в небольших количествах 5–7% создает плотную и однородную структуру бетона, что важно для получения прочного камня.



Рисунок 7.42 – Образцы из бетона на БВЩА

Присутствует равномерное распределение зерен заполнителя в матрице растворной части, свойственное порфиоровой структуре, зерна гранитного щебня придают архитектурную привлекательность изделиям при проведении соответствующей механической обработки этого вида бетона. Полученные строительные композиты на БВЩА, обладающие хорошими физико–механическими показателями и стойкостью против агрессивных воздействий при проведении соответствующих технологических мероприятий найдут свое признание в производстве малых архитектурных элементов, так как полученный пакет характеристик этому позволяет.

### Выводы по 7 главе

1. Разработаны рецептуры бесклинкерных вяжущих щелочной активации из связок «реакционный порошок + минеральный порошок 10% + щелочной затворитель» с использованием в качестве затворителя натриевого жидкое стекло с силикатным модулем 2,8 и плотностью 1420 кг/м<sup>3</sup>; снижение концентрации системы на 10% наблюдался прирост прочности на 12,2 %. Активность вяжущей связки «аспирационная пыль + мергель 10% + щелочной затворитель» составила 37,1 МПа, связки «термоактивированный мергель + мергель 10% + щелочной затворитель» 46,3 МПа, короткие сроки схватывания.

2. Разработаны рецептуры бесклинкерных вяжущих щелочной активации из связок «реакционный порошок + минеральный порошок 10% + раствор едкого натрия» с плотностью 20% раствора едкого натра 1250 кг/м<sup>3</sup>; максимальный показатель прочности зафиксирован на связках «термоактивированный мергель + мергель 10% + NaOH» – 45,6 МПа.

3. Разработаны рациональные рецептуры бесклинкерных вяжущих щелочной активации из связок «реакционный порошок + минеральный порошок 10% + Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + NaOH», использование смешанного затворителя Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + NaOH в соотношении 80:20% понижает показатель НГЦТ примерно на 20%, сроки схватывания замедляются более чем на 40 минут, образцы с использованием аспирационной пыли показали максимальную активность 26,7 на 28 сутки и 35,9 МПа на 60 сутки, а на термоактивированном мергеле – 34,1 МПа и 45,6 МПа соответственно, что примерно на 10% выше, чем у контрольных образцов.

4. Разработаны составы строительных растворов на бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием кварцевых песков Червленского и барханных Шелковского месторождений, состав цементно–песчаного отношения был принят 1:1, 1:2 и 1:3; свойства растворной смеси зависели от применяемого заполнителя и вида реакционного порошка, установлена подвижность марка Пк 1 – 2, сохраняемость от 25 до 108 минут; плотность 1970 – 2090 кг/м<sup>3</sup>; марка строительного раствора в зависимости от соотношения вяжущая связка : заполнитель изменялась М75 – М150; водопоглощение 2,5 – 7,9%; максимальная адгезионная прочность 0,730 МПа при отрыве от бетонного основания; схема отрыва по линии раствора, в этом случае адгезия в зоне контакта и основания больше прочности самого раствора.

5. Изучено влияние компонентов бетонной смеси и технологических факторов на прочностные показатели бетона, установлено максимальное значение прочности у образцов с отношением мелкий

заполнитель/реакционный компонент 1,5 составило 40,3 МПа на связке из аспирационной пыли и немного выше 41,6 МПа с термообработанным мергелем; оптимальное отношение щелочной раствор реакционный порошок индивидуально, так для аспирационной пыли ЩР/РК – 0,71 – 0,75; для термообработанного мергеля ШР/РК – 0,60 – 0,65.

6. Установлено влияние условий твердения на свойства бетонных композитов, тепловлажностная обработка благоприятно сказывается на прочности всех разработанных составов; кубиковая прочность пропаренных в течение 10 часов образцов составила 52,7 МПа на вяжущей связке «аспирационная пыль – клинкерная пыль – мергель –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ », водопоглощение снизилось до 3,8 %, средняя плотность 2340 кг/м<sup>3</sup>, что на 17,8% выше прочности образцов нормально–влажностного твердения и на 30% выше прочность образцов воздушно сухого выдерживания.

7. Установлены зависимости кубиковой прочности бетонов на вяжущих связках «реакционный компонент – клинкерная пыль – мергель –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ » от продолжительности и условий твердения; кубиковая прочность составила 57,2 МПа после ТВО, нормально–влажностные условия 52,5 МПа, воздушно–сухие условия 44,8 МПа.

8. Установлена зависимость отношения призмной прочности к кубиковой от изменения времени, которую можно представить в виде выражения:  $R_{пр} = 0,9/R$ .

9. Изучено влияние компонентов бетонной смеси и технологических факторов на деформативные свойства бетона, модуль упругости в составах с оптимальным отношением щелочной раствор реакционный порошок имеет числовое значение  $33,6 \cdot 10^3$  и  $34,2 \cdot 10^3$  МПа. Установлена зависимость относительных линейных деформаций от времени твердения, рост деформаций начинается на третьи сутки и постепенно увеличивается в течение 28 суток до 0,26 – 0,29 мм/м в изолированных от влагопотерь и неизолированных условиях выдерживания соответственно. С увеличением расхода минерального порошка наблюдается также 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. Начиная с 40 суток развитие деформаций усадки замедляется даже для 25% наполненных систем.

10. Разработаны рациональные составы бетона с использованием минеральных порошков из тонкоизмельченных некондиционных мелких барханных песков и вторично используемого тонкомолотого кирпичного боя; в составах с использованием минерального порошка ТКБ, независимо от реакционного компонента, получена максимальная кубиковая прочность после ТВО образцов 47,5 МПа; марка по морозостойкости изменялась в



пределах F200 – F300; коэффициент размягчения в связке с аспирационной и клинкерной пылью  $K_{\text{разм}}$  0,75 – 0,79, термоактивированный мергель показал результаты немного слабее  $K_{\text{разм}}$  0,73 – 0,77 что в пределах соответствия водостойким материалам и водонепроницаемость W4 – 6 достаточная для создания качественных и долговечных бетонных изделий.

11. Полученные кислотостойкие бетонные композиты с коэффициентом кислотостойкости 95,1 – 95,4 % можно рекомендовать для производства строительных композитов, работающих в кислых средах.

12. Разработаны рецептуры бесклинкерного вяжущего щелочной активации с использованием вяжущей связки «аспирационная – клинкерная пыли» в соотношении 60:40%, затворенной щелочным раствором жидкого натриевого стекла, расходом 80 – 100 л/м<sup>3</sup> и введением пластифицирующей активной добавки микрокремнезема в дозировке 5 – 7 % и в зависимости от условий твердения достигнуты показатели прочности в диапазоне 62,2 – 65,5 МПа.

13. Получены специальные составы бетонов с прочностью выше 60 МПа, класса В40 независимо от условий твердения, модуль упругости более  $30 \cdot 10^3$  МПа, следовательно, именно добавка активного кремнезема при дозировке 5–7% создает благоприятные условия для получения прочного и долговечного искусственного камня с маркой по морозостойкости F400 и водонепроницаемость W8.

## ГЛАВА 8. РАЗРАБОТКА ВОДНОГО РАСТВОРА НАТРИЕВОГО ЖИДКОГО СТЕКЛА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ НЕКОНДИЦИОННЫХ МЕСТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

### 8.1 Особенности структуры и методы получения промышленных щелочных растворов

В условиях дефицита разработанного природного ресурса, постоянного удорожания энергоносителей, усиления антропогенного воздействия на экологическую среду особое внимание уделяется разработке менее ресурсо- и энергоемких технологий получения строительных композитов [90 – 94]. Полученные бесклинкерные вяжущие щелочной активации с использованием некондиционного и вторичного сырьевого ресурса с прочностью до 66 МПа пригодны для производства бетонных композитов. Но в предлагаемых новых строительных композитах самым дорогим компонентом можно считать щелочной раствор в виде натриевого жидкого стекла, и для широкомасштабного внедрения БВЩА, желательнее найти альтернативный вариант этому затворителю [90].

Поэтому поставленная в работе задача приготовления эффективного и менее затратного щелочного затворителя считается достаточно актуальной. Для проведения исследований в данном направлении следует подробнее проанализировать всю информацию, связанную с технологией жидкого стекла в общем. Товарное жидкое стекло является водным раствором силикатов щелочных металлов, и в зависимости от катиона щелочного металла бывает натриевым, калиевым, литиевым и аммонийным. В уникальности свойств этого материала невозможно сомневаться и полученные результаты этому свидетельствуют.

Натриевое жидкое стекло относится к низкомолекулярным силикатам натрия ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1-4$ ) подробное описание фазовых переходов безводной системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  в зависимости от температуры и доли кремнезема представлено на диаграмме рисунка 8.1 [76].

Безводная система  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$  в зависимости от температуры плавления имеет три бинарных соединения:  $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$  ортосиликат;  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$  метасиликат и  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$  дисиликат натрия. Плавление ортосиликата натрия  $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$  происходит инконгруэнтно при температурах 1118 °С; а следующих двух соединений плавление протекает конгруэнтно при температурах 1086 °С и 874 °С соответственно. Для системы  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$  свойственны три точки эвтектики при 1022 °С, 846 °С и 793 °С.



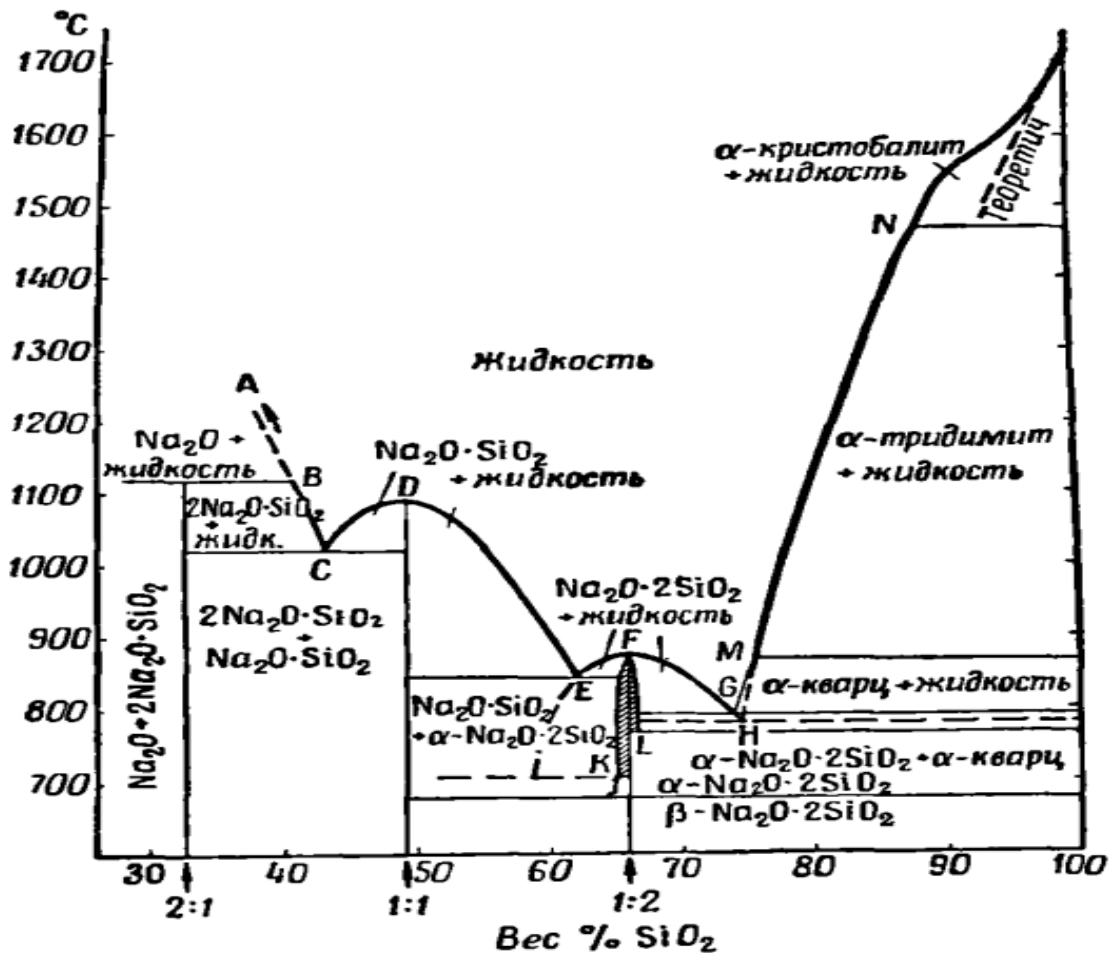
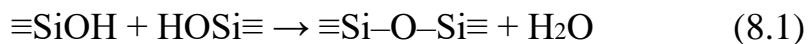
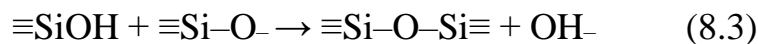
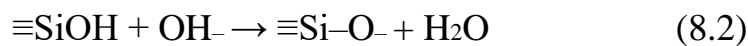


Рисунок 8.1 – Диаграмма состояния системы Na<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub> [76]

В водной системе Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O присутствует большое количество различных кристаллогидратов, являющихся модификациями ортокремниевой кислоты Si(OH)<sub>4</sub>, способных в результате по реакции поликонденсации образовывать поликремниевые кислоты:



Химические реакции взаимодействия в системе Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O протекают по механизму кислотно-основного типа:



В протолитическая реакция (уравнение 8.2) протекает в прямом направлении при взаимодействии с основанием в результате образуется кремнезем в ионизированной форме, характерна для полисиликатов и коллоидных систем; а в обратном направлении реакция протекает (уравнение 8.3) за счет разложения кремнезёма в ионизированной форме, что приводит к увеличению щелочности pH жидкого стекла [79], процесс полимеризации – деполимеризации, приводит к диспергации кремнезема. Соединения, образуемые при обратной реакции имеют характерную сферическую форму

структуры и при кристаллизации образуют в растворе коллоидные частицы отрицательного заряда, не взаимодействующие друг с другом без определенных условий коагуляции.

Силикатный модуль определяется мольным соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  щелочного раствора, и по результатам анализа по методике светорассеяния установлено следующее: если  $n < 1$  кремнеземистая составляющая в жидком стекле имеет форму мономера ( $M_r \text{SiO}_2 = 60$ ); если  $n > 1$  средняя степень полимеризации  $M_r$  увеличивается и  $\text{SiO}_2$  находится в высокополимерной форме, при  $n = 3,3$   $M_r$  находится в пределах 6 – 8.

Следовательно, высокомодульные жидкие стекла с  $n > 2$  являются полимерным коллоидным раствором, степень полимеризации растет с увеличением концентрации кремнезема и pH среды, при этом  $\text{SiO}_2$  существует в двух формах – растворенной и коллоидной [80 – 83]. В щелочных растворах с концентрацией  $> 1 - 2\%$   $\text{SiO}_2$  существует в виде дискретных силикатов в ионизированной форме, цепочек полисиликатов, макромолекул и т.д.

В зависимости от этих структурных особенностей компоненты жидкого стекла можно условно разделить на: низкомолекулярные, среднемолекулярные и высокомолекулярные [86, 91].

Низкомолекулярные компоненты представлены водными растворами орто – и метасиликатов щелочных металлов, в частично ионизированной форме, размер частиц не более нескольких десятых долей нанометра. Среднемолекулярные компоненты представлены тетра – и октасиликатами щелочных металлов. Высокомолекулярные компоненты являются коллоидными растворами, с преобладающим содержанием в общей массе аморфного кремнезема, с размерностью частиц от 3 до 500 нм [86].

Компонентный состав жидкостекольного связующего зависит от силикатного модуля и концентрации раствора, так если  $n = 0,5$  – это очень низкий модуль, но концентрация высокая,  $\text{pH} = 11$ , компонентный состав представлен  $\text{SiO}_4^{4-}$ , если  $n > 2$  анионный состав представлен  $\text{HSiO}_4^{3-}$  и  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ .

В системах где кремнезем находится в ионизированной форме компонентный состав будет равен 60, при увеличении  $n = 1$  молекулярная масса растет. При низкой концентрации  $\text{OH}^-$  в системе начинается разложение  $\text{SiO}_4^{4-}$  по уравнению 8.2 и образование незаряженных молекул ортокремниевой кислоты, которые по уравнению 8.3 образуют полимерные формы  $\text{SiO}_2$ , имеющие пространственное строение, в дальнейшем происходит переход в кольцевые структуры, а потом уже трехмерное измерение.

Производство жидкого стекла распространено как в нашей стране, так и за рубежом, существует мокрый и сухой метод его изготовления. В России развит сухой способ получения жидкого стекла, заключающийся в

высокотемпературном плавлении «силикат–глыбы», полученной из чистых кварцевых песков с сульфатом или карбонатом натрия, после охлаждения промышленный продукт растворяют в автоклавах насыщенным водяным паром под давлением до 0,6 МПа, в результате получается водный раствор натриевого жидкого стекла, содержащего до 50 – 55 % воды [76 – 80].

Сравнивая технологии производства таких вяжущих материалов как портландцемент и жидкое стекло по «сухому способу» выявлено понижение расхода тепла в 2,1 раза, выбросы углекислоты в атмосферу до 153,9 кг на одну тонну «силикат–глыбы», а с учетом  $\approx 50\%$  воды, доля  $\text{CO}_2$  снизится до 70 – 76 кг [81, 82].

Мокрый способ производства жидкого стекла заключается в гидротермальном растворении высокодисперсного кремнезема в растворе высококонцентрированной щелочи натрия. При этом для получения одной тонны жидкого стекла необходимо 212 МДж теплоты или 57 кВт·ч электроэнергии, что в 25,7 раз меньше энергозатрат, чем на производство одной тонны клинкера, и в 13 раз меньше, чем производство одной тонны жидкого стекла сухим методом.

Таким образом, мокрый способ получения жидкостекольного связующего позволит решить и проблему выбросов диоксида углерода в атмосферу, появится возможность получать щелочной раствор в больших объемах с использованием доступного некондиционного местного сырья [83 – 94].

## **8.2 Разработка водного раствора натриевого жидкого стекла из некондиционных местных песков по более упрощенной технологии**

Технология приготовления раствора натриевого жидкого стекла из местного материала складывается из следующих последовательных операций. На подготовительном этапе необходимо приготовить 40% раствор едкого натра плотностью 1430 кг/м<sup>3</sup> и высокодисперсные порошки с высоким содержанием кремнезема. Высокодисперсные порошки готовились из горных пород с высоким содержанием кремнезема, кварцевых стекольных песков и вулканического туфа тонким измельчением в течение 1 часа в вибрационной шаровой мельнице. Тонкоизмельченные порошки просеивались через сито размером в свету 0,315 мм. Подготовленные таким образом порошки, 40% раствор щелочи и вода смешивались в соответствующих пропорциях и помещались в закрытый сосуд для выдерживания в сушильном шкафу при температуре 95 °С в течение 2,5 часов.

Полученный щелочной раствор в виде суспензии помещали на 5 – 7 минут в лабораторную центрифугу типа MPW – 20 для отделения нерастворимого остатка,

число оборотов составляло 5000 в минуту. В результате получали жидкое стекло, суспензию нерастворимого остатка сметанообразной консистенции (рисунок 8.2), нерастворимый густой остаток, который отделяется безвозвратно.

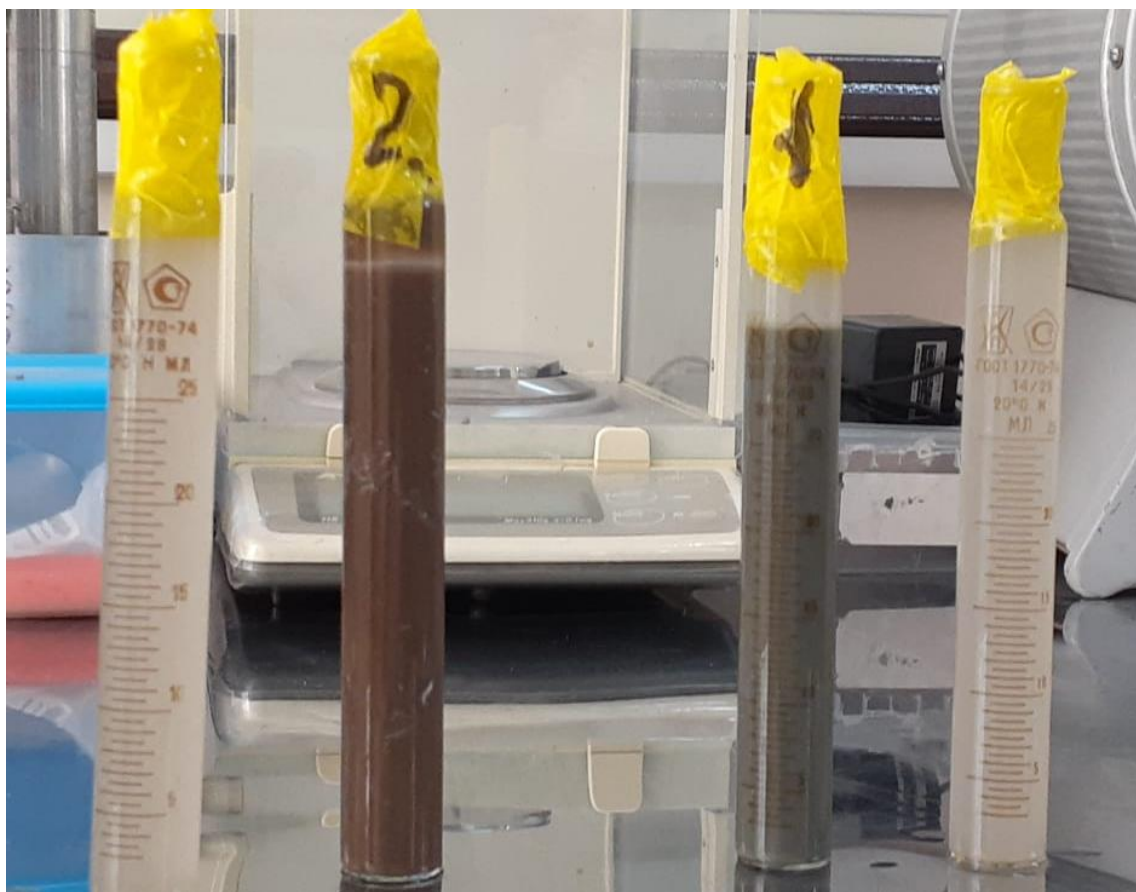


Рисунок 8.2 – Щелочной раствор и суспензия из вулканического туфа (справа) и кварцевых песков (слева)

Щелочной раствор жидкого стекла исследовали для определения концентрации  $\text{SiO}_2$  вступившего в реакцию с  $\text{NaOH}$  и силикатного модуля  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  по специальной методике [92]:

1. С помощью пипетки берем 1–2 мл полученного жидкого стекла и помещаем в коническую колбу;
2. Добавляем 30 мл воды и перемешиваем стеклянной палочкой;
3. Добавляем несколько капель универсального индикатора метилоранжевого, после чего раствор окрашивался в желтый цвет;
4. Титруем полученную водную вытяжку 0,1 н раствором  $\text{HCl}$  до тех пор, пока раствор не окрасится в розовый цвет;
5. По результатам титрования рассчитываем концентрацию едкого натра в щелочном растворе по уравнению:

$$N_1 = \frac{V_1 N_0}{V_0} \quad (8.1)$$

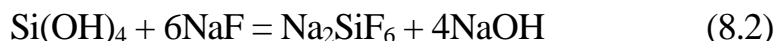
где  $N_1$  – концентрация NaOH, моль–экв./л;

$V_1$  – объём HCl, израсходованной на титрование, мл;

$N_0$  – концентрация HCl;

$V_0$  – объём щелочного раствора.

6. Затем в оттитрованный раствор добавляют несколько грамм фторида натрия NaF и тщательно перемешиваем стеклянной палочкой, раствор окрашивается опять в желтый цвет;



7. Титруем полученный раствор 0,1 н раствором соляной кислоты HCl. Концентрацию NaOH вычисляем по формуле:

$$N_2 = \frac{V_2 N_0}{V_0} \quad (8.3)$$

где  $N_2$  – концентрация NaOH после повторного титрования, моль–экв./л;

$V_2$  – объём HCl, израсходованной на повторное титрование, мл;

$N_0$  – концентрация HCl;

$V_0$  – объём щелочного раствора.

Концентрация  $\text{SiO}_2$  в щелочном растворе согласно уравнению 5.2 определяется по формуле:

$$N_3 = \frac{N_2}{4} \quad (8.4)$$

где  $N_3$  – концентрация  $\text{SiO}_2$  в щелочном растворе, моль–экв./л;

$N_2$  – концентрация NaOH после повторного титрования, моль–экв./л;

Силикатный модуль щелочного раствора равен отношению концентраций оксидов кремния ( $N_3$ ) и натрия, при этом концентрация оксида натрия эквивалентна концентрации едкого натра ( $N_1$ ). Существует стехиометрическое соотношение:  $2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{O}$ , согласно этому уравнению:

$$N_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{N_1}{2} \quad (8.5)$$

где  $N_{\text{Na}_2\text{O}}$  – концентрация  $\text{Na}_2\text{O}$ , г.экв./л

$N_1$  – концентрация NaOH, моль–экв./л;

Следовательно, силикатный модуль определяют по формуле:

$$n = \frac{N_3}{N_{\text{Na}_2\text{O}}} = \frac{2N_2}{4N_1} = 0,5 \frac{N_2}{N_1} \quad (8.6)$$

Решением уравнения получаем силикатный модуль:

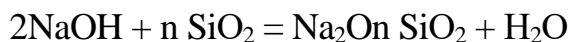
$$n = 0,5 \frac{V_2}{V_1} \quad (8.7)$$

Концентрация  $\text{SiO}_2$  в щелочном растворе в г/л определяют по формуле:

$$C_{\text{SiO}_2} = N_3 \cdot M_{\text{SiO}_2} \quad (8.8)$$

где  $M_{\text{SiO}_2}$  – атомно–молекулярная масса  $\text{SiO}_2$  (60,085 а.е.м.)

Предлагаемый способ получения жидкого стекла основан на химическом взаимодействии аморфной составляющей высокодисперсных порошков из стекольных кварцевых песков и вулканического туфа с гидроксидом натрия при высокой температуре до  $95^\circ\text{C}$ , в результате чего образуются силикаты натрия по реакции:



Конечно же интенсивность и конечный продукт этой реакции будет определяться многими факторами: количественным содержанием аморфного кремнезема в исследуемых добавках, продолжительностью теплового воздействия, соотношением компонентов и т.д.

Для приготовления жидкого стекла длительными экспериментальными исследованиями были смоделированы композиции щелочного раствора следующих составов, мас. %:

Состав 1:

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

Состав 2:

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

Варьируя продолжительностью теплового воздействия изучали влияние этого фактора на силикатный модуль и концентрацию кремнезема в щелочном растворе, количество аморфного  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Определение аморфного кремнезема проводилось в следующей последовательности. В подготовленные пробы щелочно–силикатного натриевого связующего погружали электроды из платиновых (Pt) пластин, с регулируемой силой тока. В процессе подачи электрического тока кристаллы аморфного кремнезема осаждаются на платиновых пластинах. Собранное таким образом количество аморфной субстанции  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  исследовалось с помощью дисперсионно–энергетического спектрометра (ДЭС) растрового электронного микроскопа (РЭМ) Quanta 3D 200i с интегрированной системой микроанализа Genesis Apex 2 EDS от EDAX. Обработка полученных спектров осуществлялась программным ресурсом EDAX TEAM. Пробы щелочно–силикатного

натриевого связующего также изучали с помощью РЭМ, полученный элементный состав (в пересчете на оксиды) позволил рассчитать результаты, представленные в таблице 8.1.

Таблица 8.1 – Результаты смешанной части жидкого стекла

№ состава	Минеральная добавка	Концентрация SiO <sub>2</sub> , г/л / модуль в зависимости от времени термообработки, ч			SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O мас. %
		2	8	20	
1	Кварцевый песок	121/1,10	116/1,07	121/1,10	48,0
2	Вулканический туф	87/0,84	88/0,85	88/0,87	35,2

Полученные результаты исследований показали, что по количеству аморфного кремнезема вулканический туф уступает кварцевым стекольным пескам на 35 %, силикатный модуль на 30%. Следовательно, даже при высоком содержании кремнезема в обоих породах, вулканический туф содержит меньше аморфных минералов. Концентрация SiO<sub>2</sub> и силикатный модуль в исследуемых растворах не зависят от продолжительности теплового воздействия. Если учитывать погрешность в методике определения этих показателей ( $\pm 10\%$ ) можно полагать, что активный кремнезем вступает в реакцию с едким натром в течение первых двух часов выщелачивания с образованием щелочных силикатов. Добавки вулканического происхождения содержат в своем составе минералы алюмосиликатной природы, типа альбита, микроклина, мусковита, которые также, как и аморфный кремнезем могут вступать в реакцию с катионами щелочных металлов с образованием гидроалюмосиликатов подобных природному минералу цеолиту [96, 97].

Для подтверждения эффективности стекольных кварцевых песков были проведены наблюдения за жидкостекольными композициями 2 часов гидротермальной обработки, без отделения от них фильтрата, к тому же раствор в колбах находился в неподвижном состоянии. Визуальный осмотр, полученных суспензий (рисунок 8.3) показал, что через сутки уровень осевшей суспензии в растворе на основе высокодисперсного кварцевого порошка был выше, чем в растворе с вулканическим туфом, объяснить этот факт можно тем, что кварц довольно твердый минерал, при этом содержание его велико, в первые сутки выдерживания реакция выщелачивания протекает медленнее.





а)

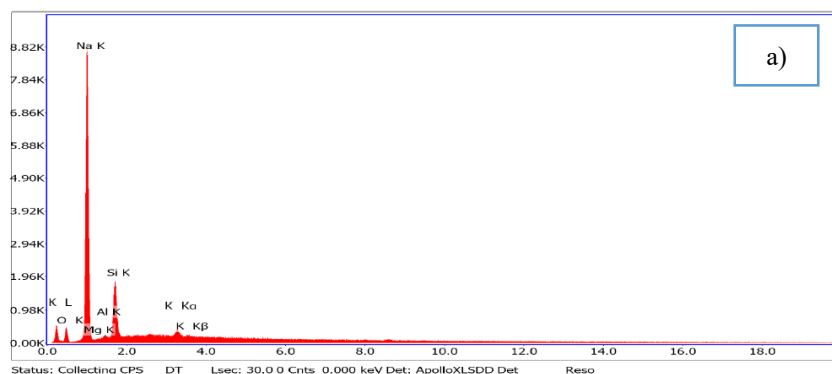
б)

Рисунок 8.3 – Снимки щелочных растворов на основе кварцевого песка и вулканического туфа, через час (а) и через сутки (б); слева колба с щелочным раствором на кварцевых песках; справа с щелочным раствором на вулканическом туфе

На вторые сутки уровень осадка суспензии изменился, он уменьшился в том же растворе примерно в 4 раза, обусловлено это активизацией процесса диспергирования аморфного кремнезема в высококонцентрированном растворе едкого натра, содержание которого составляет 48% из общего содержания устойчивой модификации кремнезема.

Для более глубокого изучения природы полученных щелочных растворов и определения химического состава были проведены исследования проб жидкого стекла с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 3D 200 i, как на основе кварцевых стекольных песков, так и на основе вулканического туфа, исследовались фильтрат и нерастворимая суспензия.

Энергодисперсионный микроанализ, химический состав и микрофотографии жидкостекольного связующего на кварцевых песках в виде чистого фильтрата и нерастворимой суспензии представлены на рисунках 8.4 и 8.5 и в таблице 8.2.



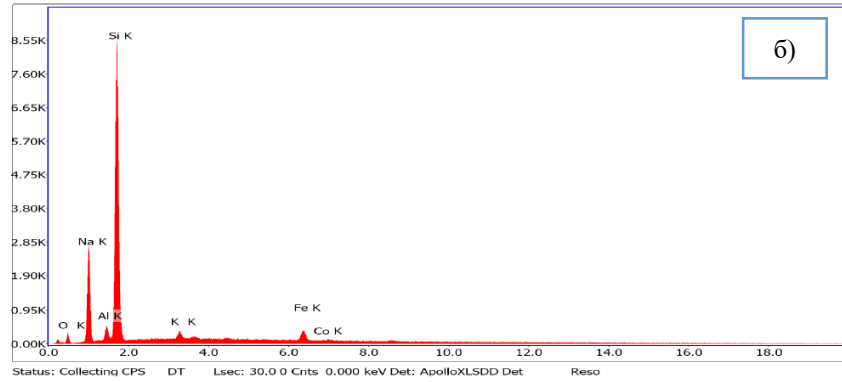
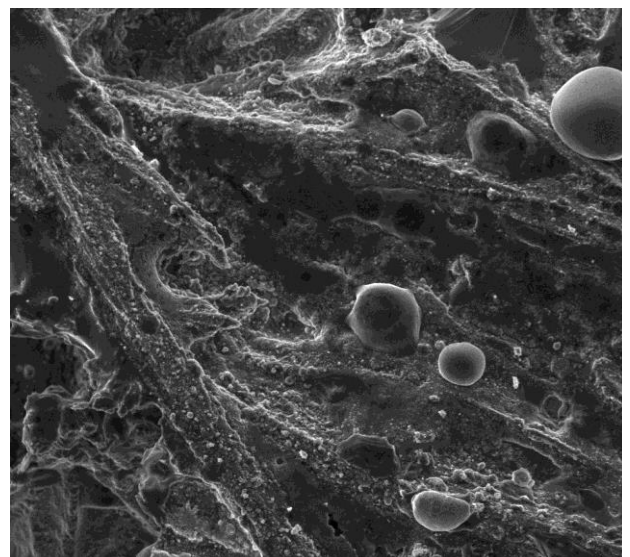
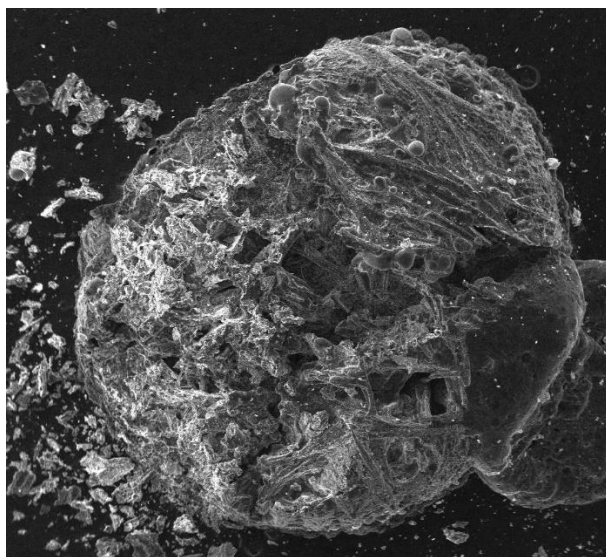


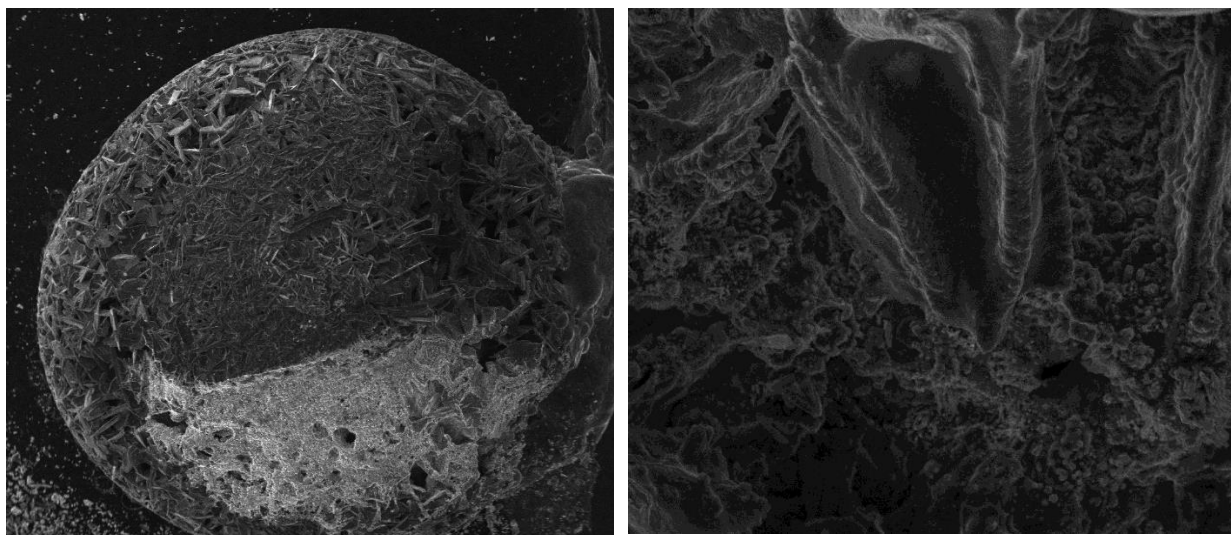
Рисунок 8.4 – Энергодисперсионный микроанализ щелочного раствора на основе кварцевых песков: а) фильтрат; б) суспензия

Исследования химического анализа 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.

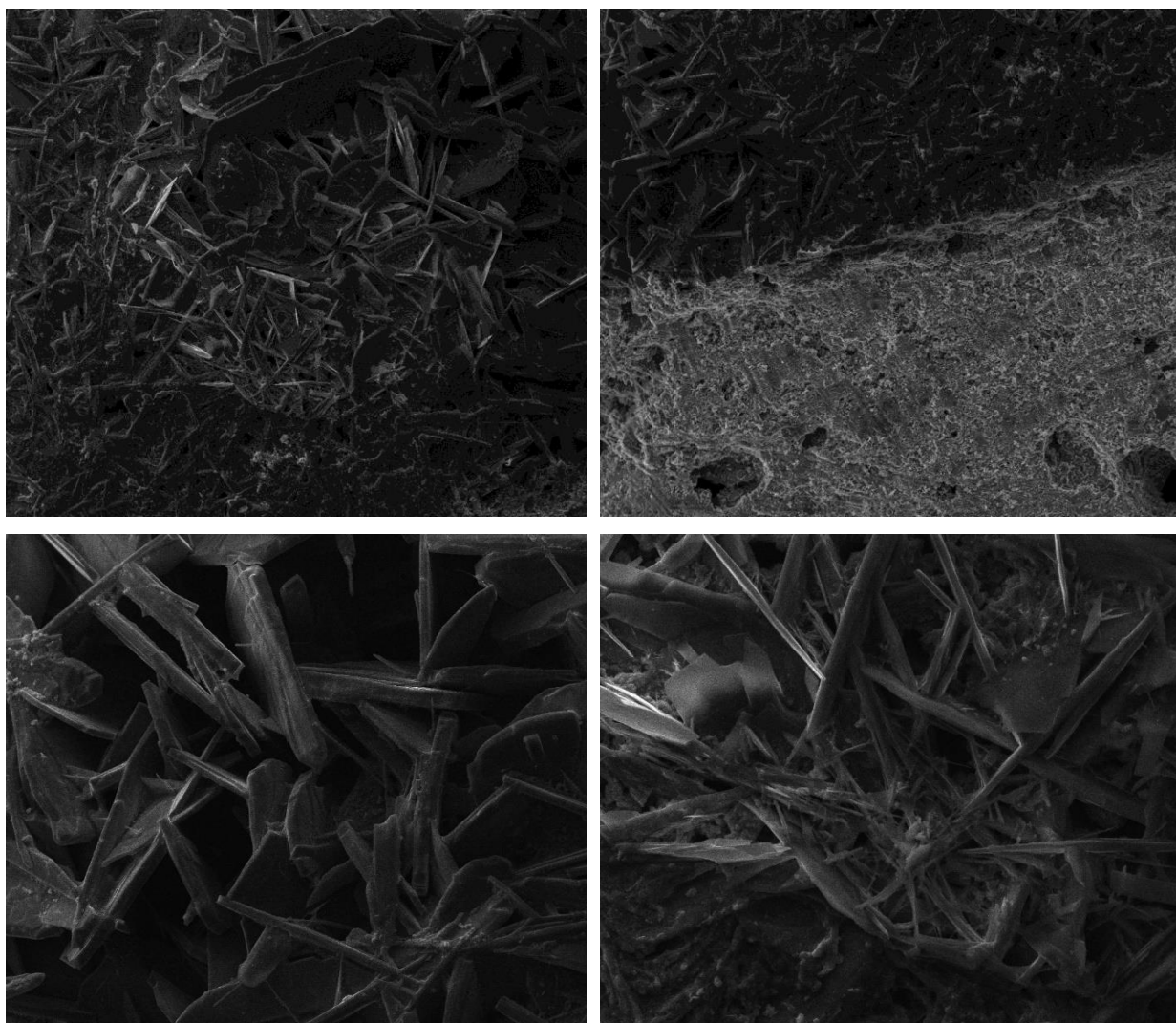
Таблица 8.2 – Химический состав щелочного раствора на кварцевых песках, %

Оксиды	фильтрат	суспензия
$Al_2O_3$	1,88	3,26
$SiO_2$	28,95	67,25
$K_2O$	1,76	1,22
$MgO$	0,44	–
$Na_2O$	66,97	25,83
$CaO$	–	0,23
$Fe_2O_3$	–	2,21





а) частицы фильтра



б) кристаллы суспензии

Рисунок 8.5 – Микрографии жидкостекольного связующего на основе кварцевого песка: фильтр (а), суспензия (б)

На микрофотографиях различного увеличения жидкостекольного связующего на основе кварцевого песка: фильтрат (а), суспензия (б) зафиксированы скопления высокодисперсных бесформенных микрочастиц, местами пластинчатых кристаллических образований и игольчатых вкраплений по результатам электронно–зондового анализа соответствующие натриевому гидросиликату состава  $\text{Na}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Энергодисперсионный микроанализ, химический состав и микрофотографии жидкостекольного связующего на вулканическом туфе в виде чистого фильтрата и нерастворимой суспензии представлены на рисунках 8.6 и 8.7. и в таблице 8.3.

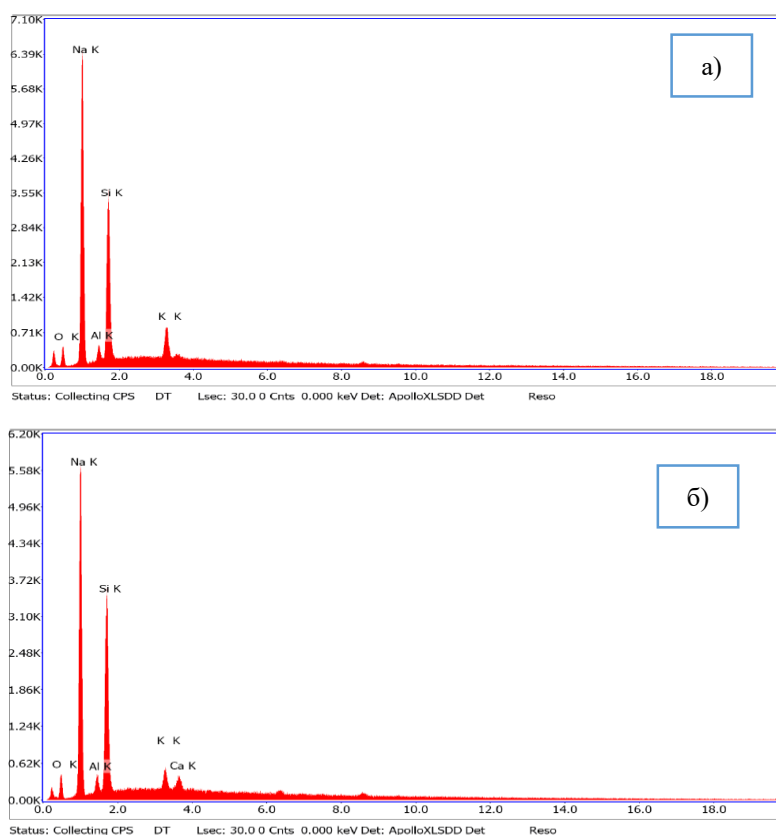
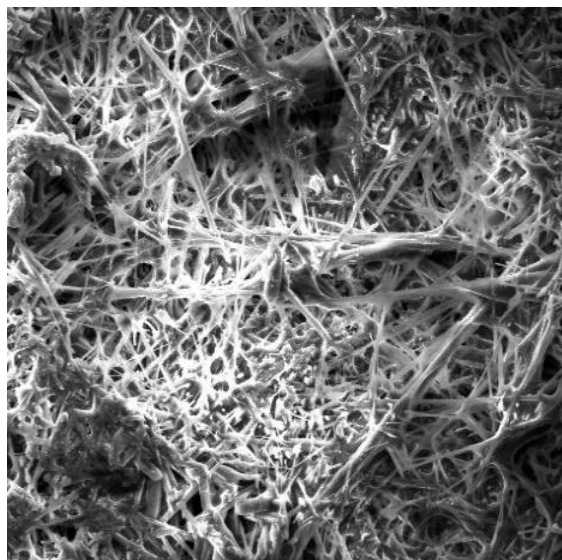
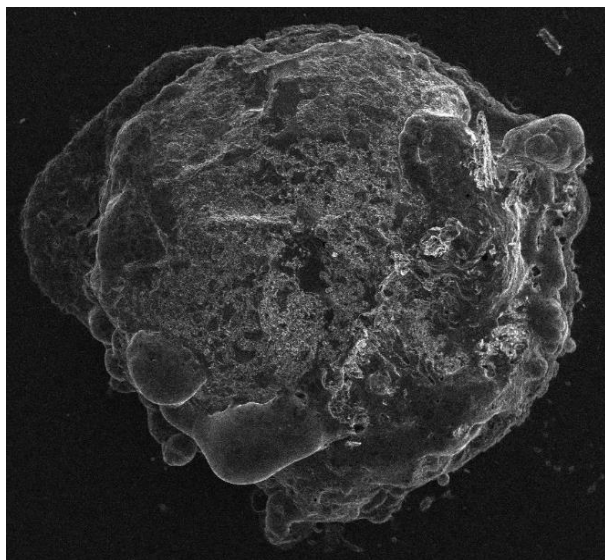
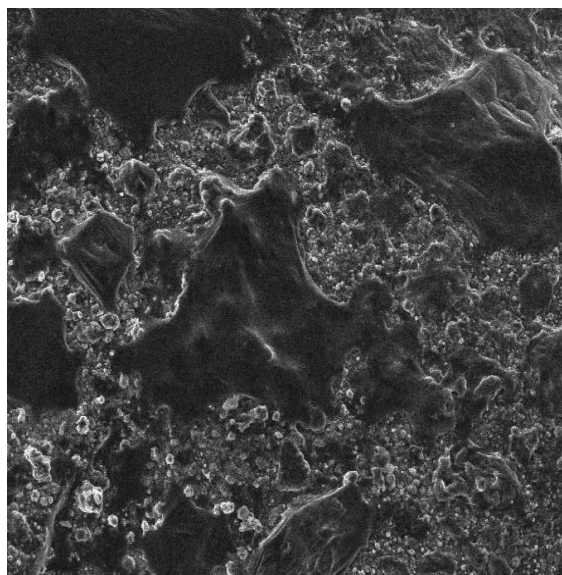
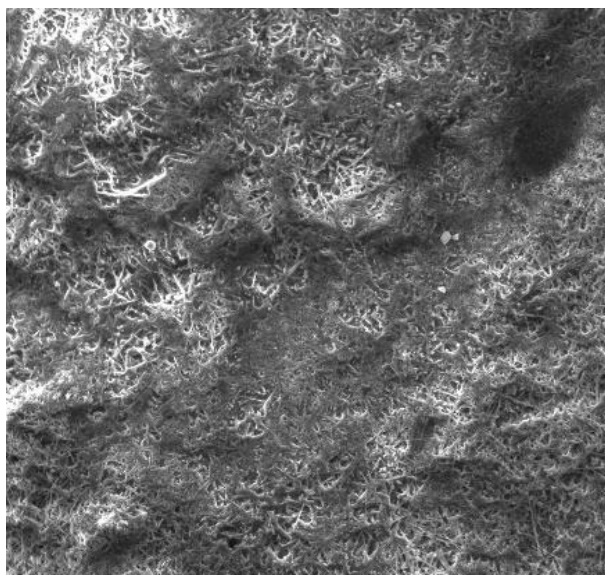


Рисунок 8.6 – Энергодисперсионный микроанализ щелочного раствора на основе вулканического туфа: а) фильтрат; б) суспензия

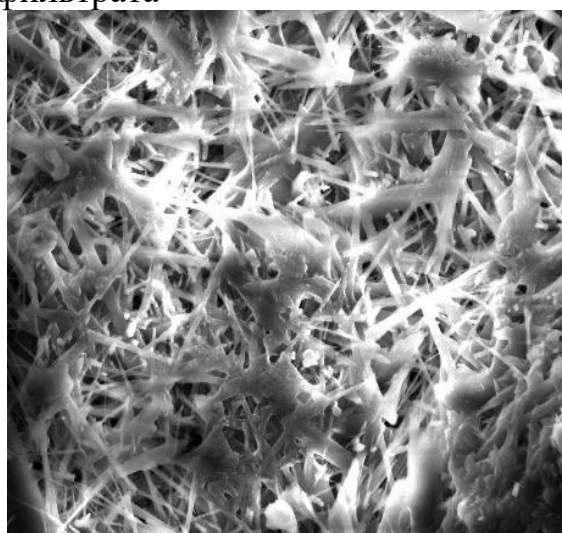
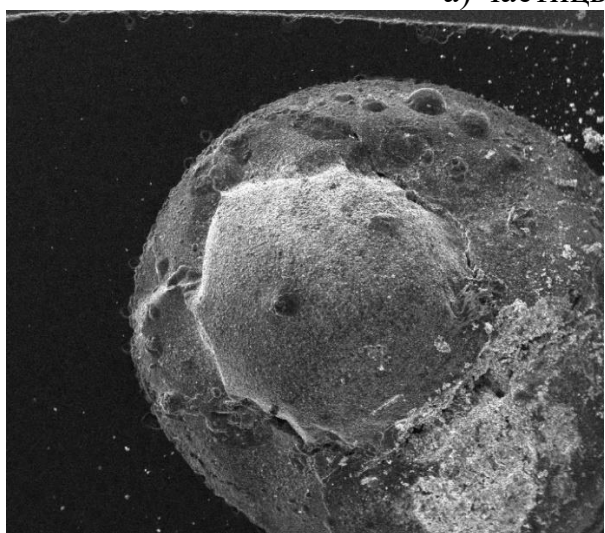
Таблица 8.3 – Химический состав щелочного раствора на вулканическом туфе, %

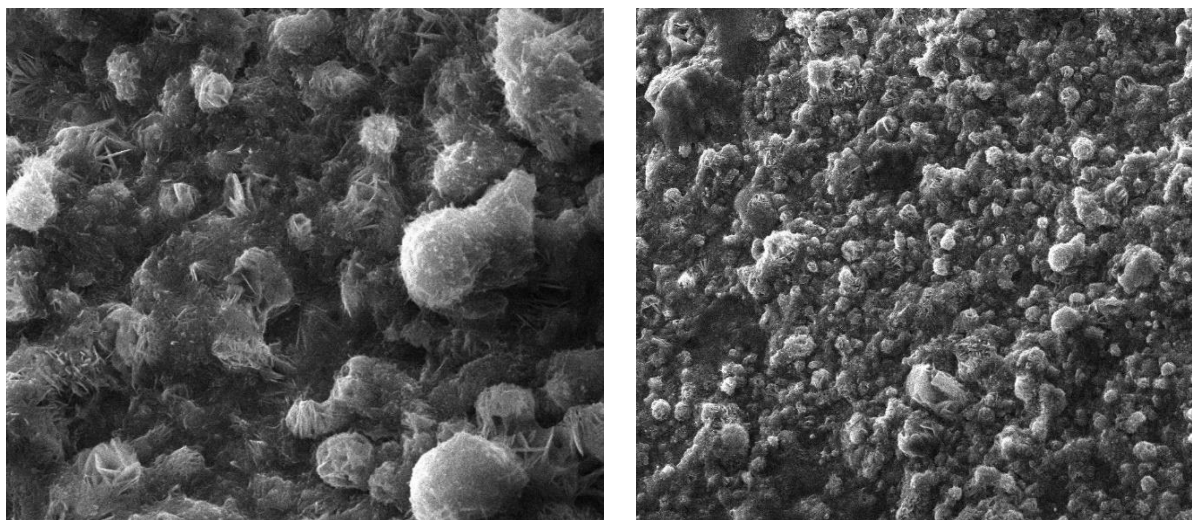
Оксиды	фильтрат	суспензия
$\text{Al}_2\text{O}_3$	4,31	3,63
$\text{SiO}_2$	39,58	42,14
$\text{K}_2\text{O}$	4,23	2,36
$\text{CaO}$	–	1,99
$\text{Na}_2\text{O}$	51,88	49,88





а) частицы фильтрата





б) кристаллы суспензии

Рисунок 8.7 – Микрографии жидкостекольного связующего на основе вулканического туфа: фильтрат (а), суспензия (б)

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  $n = 0,84$ . Дефицит аморфной составляющей в вулканической добавке ощущается в данном растворе, что непременно скажется на свойствах строительных композитов.

На микрофотографиях различного увеличения жидкостекольного связующего на основе вулканического туфа: фильтрат (а), суспензия (б) зафиксированы высокодисперсные кристаллические образования в виде скрученных волокон, переплетенных по всей структуре. Внешняя форма образований видоизменяется в зависимости от  $\text{SiO}_2/\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$ , так игольчатая структура, характерна для составов  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,59\text{SiO}_2 \cdot 0,012\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{aq}$ , пластинчатая структура для составов  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,02\text{SiO}_2 \cdot 0,03\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{aq}$ , скручивание пластин в волокна  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,805\text{SiO}_2 \cdot 0,378\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{aq}$ ,  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,02\text{SiO}_2 \cdot 0,45\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{aq}$ , и при переходе волокон в частицы неправильной формы  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,46\text{SiO}_2 \cdot 0,54\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{aq}$ .

Таким образом, в процессе получения щелочных растворов мокрым способом алюмосиликатные соединения нерастворимого осадка способны перестраиваться, образуя гидрат нефелина и метастабильные соединения алюмосиликатного состава. Кремнезем, содержащийся в избытке в системе и, переходящий в раствор при выщелачивании, также способен синтезировать новообразования, связывающие свободную щелочь, повышая тем самым прочность строительных композитов щелочного затворения.

Таким образом, мелкие стекольные некондиционные пески являются

перспективным и доступным сырьем для получения менее затратного затворителя, в составе которого формируются цеолитовые фазы, являющиеся затравками в процессе структурообразования бетонов на БВЩА [98–101].

### 8.3 Исследование химического, минералогического и гранулометрического составов потенциального сырья для щелочного раствора

Проведенные ранее исследования подтвердили высокое содержание  $\text{SiO}_2$  в кварцевых песках и вулканическом туфе, поэтому получения высококремнеземистых порошков использовались именно эти горные породы, которые подвергались тонкому измельчению в вибрационной шаровой мельнице в течение 60 минут.

Полученные минеральные порошки исследовались в Научно–исследовательском центре коллективного пользования «Нанотехнологии и наноматериалы» с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 3D 200 i, и анализатора субмикронных частиц HORIBA (Япония), методом динамического рассеяния света. Химический состав мелких стекольных песков (рисунок 8.8, таблица 8.4) показал очень высокое содержание кварца до 95%.

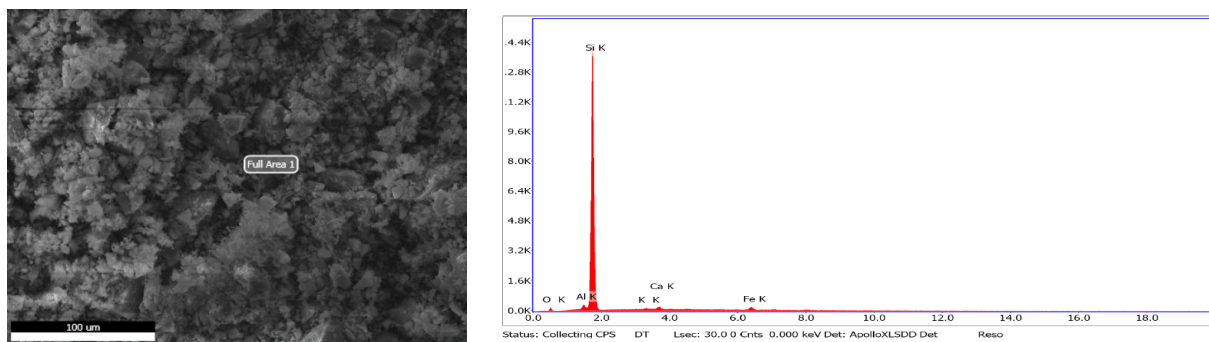


Рисунок 8.8 – Энергодисперсионный анализ частиц кварцевых песков

Таблица 8.4 – Химический состав кварцевых песков

Оксиды	Весовой % участка образца
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,93
$\text{SiO}_2$	95,9
$\text{K}_2\text{O}$	0,36
$\text{CaO}$	0,61
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,17

Тонкое измельчение в течение 60 минут кварцевых песков с высоким содержанием минерала кварца до 95,9% отразилось на процессе измельчения, удельная поверхность составила всего лишь  $1166 \text{ м}^2/\text{кг}$ . Микрофотографии зерен кварцевого песка имеют округлую форму и шероховатый рельеф поверхности,



при увеличении 10000 крат можно наблюдать присутствие микрочастиц размером  $< 5$  мкм (рисунок 8.9), гранулометрический состав полученного порошка характеризуется частицами средним размером от 6,41 до 23,7 мкм, повышенное содержание твердого минерала кварца снижает размолоспособность добавки.

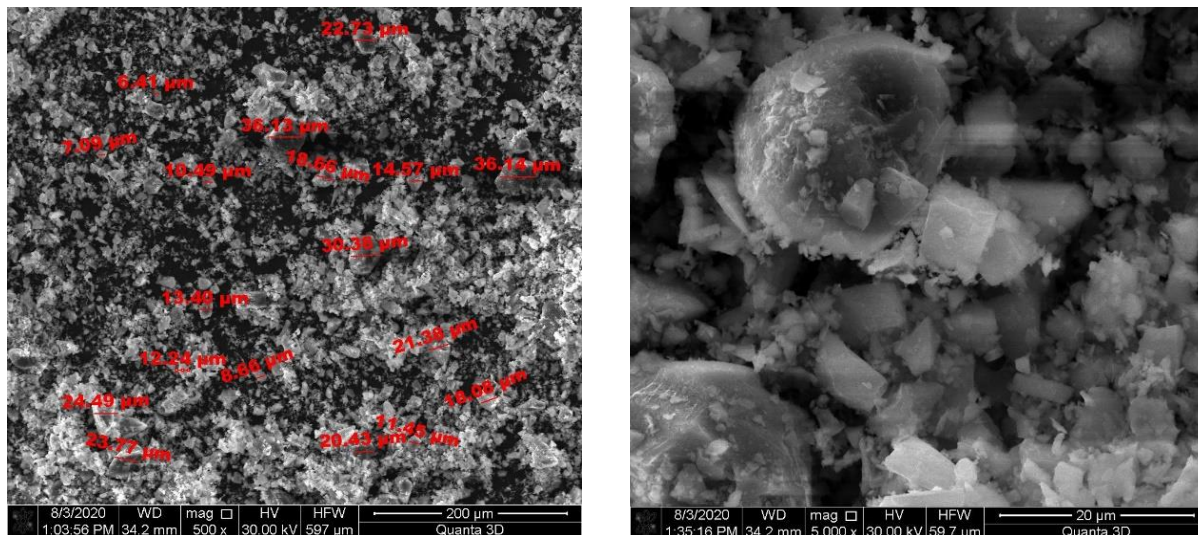


Рисунок 8.9 – Микрофотографии и гранулометрия зерен кварцевых песков

Изучение гранулометрии на анализаторе при регистрации под разными углами оптического излучения, рассеянного частицами в кювете (рисунок 8.10) показало 20% концентрацию частиц размером 1 – 6 мкм. Рентгенофазовый анализ выполненный на отражении по Бреггу–Брентано на дифрактометре «ARLX'TRA» подтвердил высокое содержание минерала кварца (рисунок 8.11).

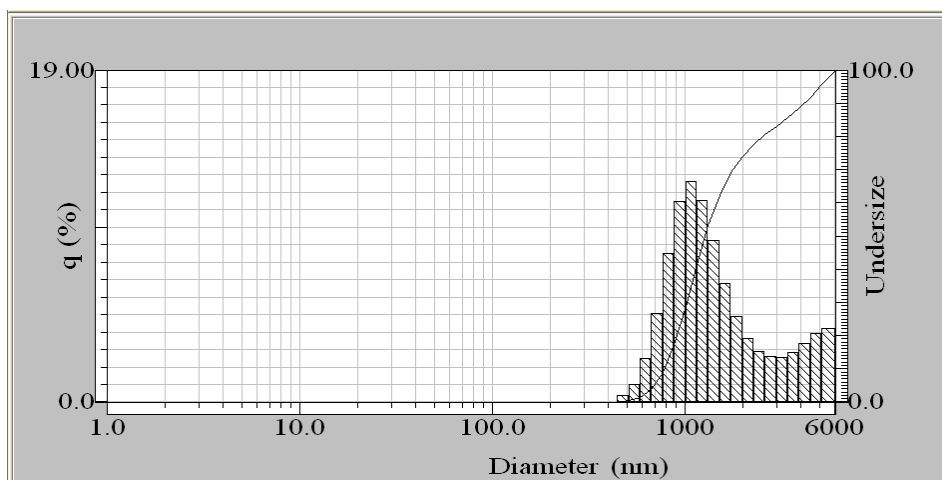


Рисунок 8.10 – Распределение частиц кварцевого песка после 60 минут помола

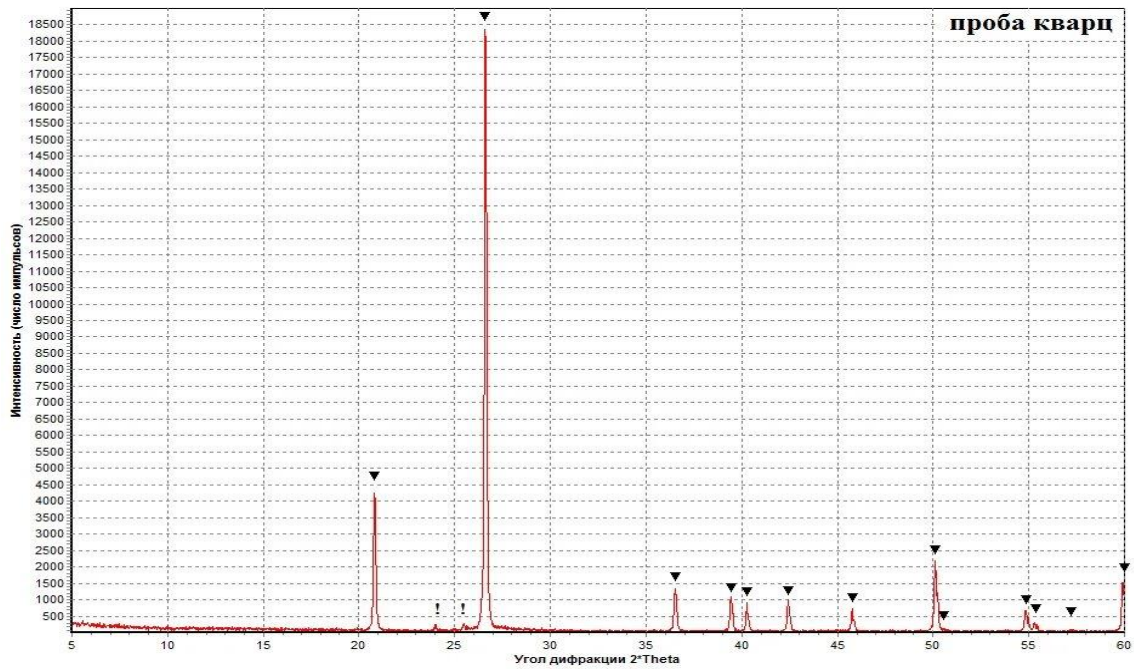


Рисунок 8.11 – Дифрактограмма частиц кварцевого песка

Тонкое измельчение в течение 60 минут вулканического туфа с содержанием минерала кварца до 74% показал числовое значение удельной поверхности  $1325 \text{ м}^2/\text{кг}$ . Химический состав порошка из вулканического туфа приведен на рисунке рисунок 8.12 и в таблице 8.5, обнаружено присутствие оксида кремния и оксида алюминия, не в большом количестве оксиды железа, магния, калия, натрия, подтверждается алюмосиликатная природа минеральной добавки.

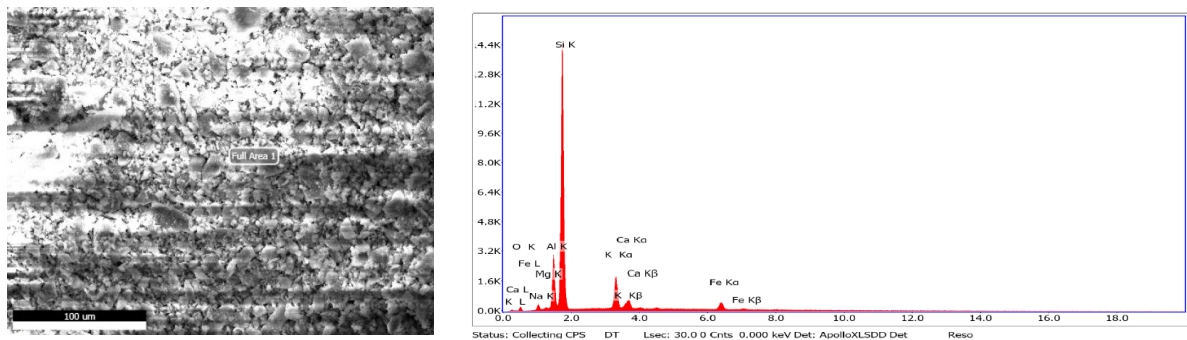


Рисунок 8.12 – Энергодисперсионный анализ частиц вулканического туфа

Рентгенофазовый анализ выполненный на отражении по Бреггу–Брентано на дифрактометре «ARLX'TRA» (рисунок 8.13) установил присутствие следующих минералов: мусковит, микроклин, кварц, альбит.

Таблица 8.5 – Химический состав вулканического туфа

Оксиды	Весовой % участка образца
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,67
SiO <sub>2</sub>	74,3
K <sub>2</sub> O	5,15
CaO	1,68
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,27
Na <sub>2</sub> O	2,61
MgO	0,34

Гранулометрический состав зерен вулканического туфа исследовался методом электронной микроскопии и на анализаторе субмикронных частиц, методом динамического рассеяния света. Микрофотографии при различных увеличениях измельченного вулканического туфа представлены на рисунке 8.14, частицы туфа имеют неправильную остроугольную форму, но рельеф более ровный.

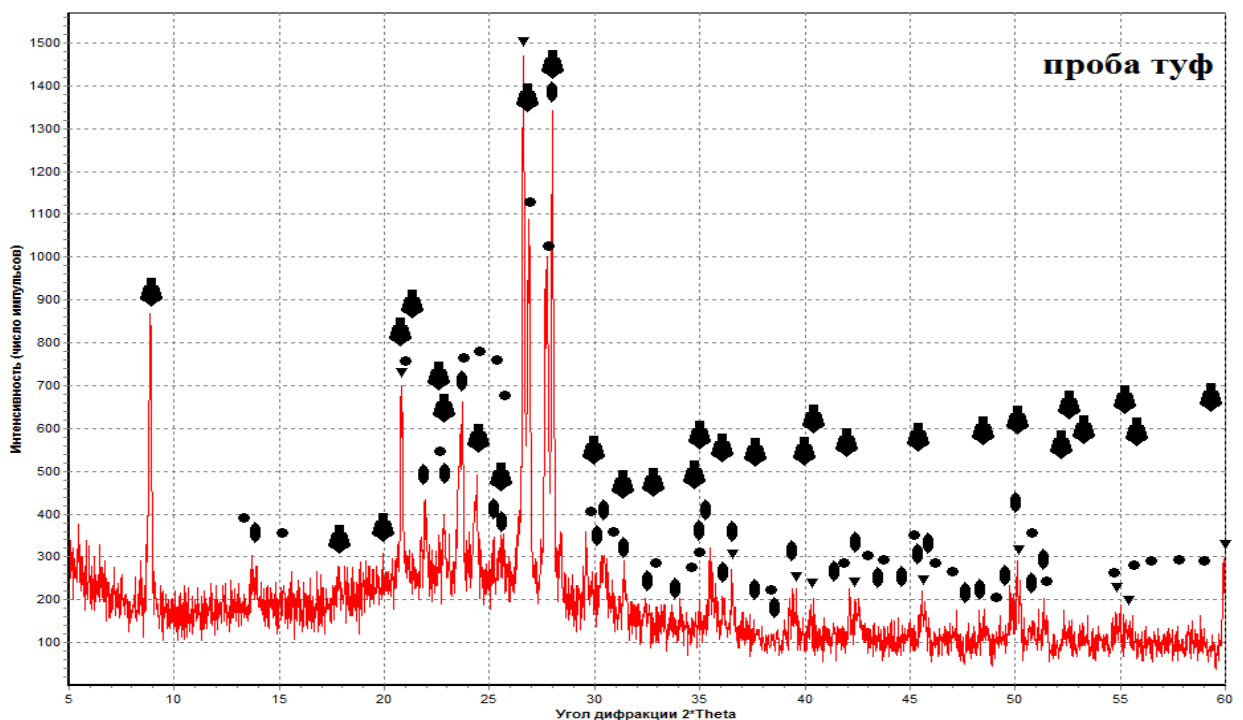


Рисунок 8.13 – Дифрактограмма частиц вулканического туфа

Гранулометрический состав показал средний размер зерен исследуемых порошков практически схож 1,15 – 7,17 мкм. Сравнительный анализ с частицами кварцевого песка показал, что частицы вулканического туфа после 60 минут помола на 24% больше имеют частиц средним размером менее 10 мкм.

Более точное изучение гранулометрии дает исследование на анализаторе при регистрации под разными углами оптического излучения, рассеянного частицами в кювете (рисунок 8.15). Распределение частиц вулканического туфа по размерам, определенное на анализаторе субмикронных частиц HORIBA, показало, что 60 минут измельчения дает равномерное изменение концентрации материала в диапазоне от 1 – 6 мкм и приводит к повышению концентрации частиц размером 1 – 3 мкм. Доля частиц с размером меньше 6 мкм составляет у вулканического туфа 30%, у кварцевого песка 15%.

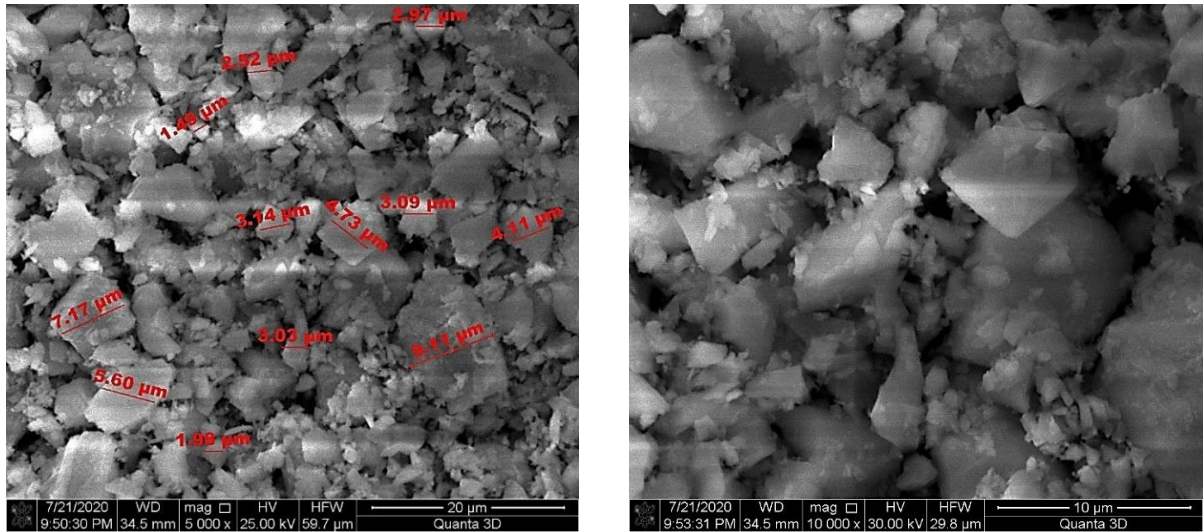


Рисунок 8.14 – Микрофотографии частиц вулканического туфа после 60 минут измельчения

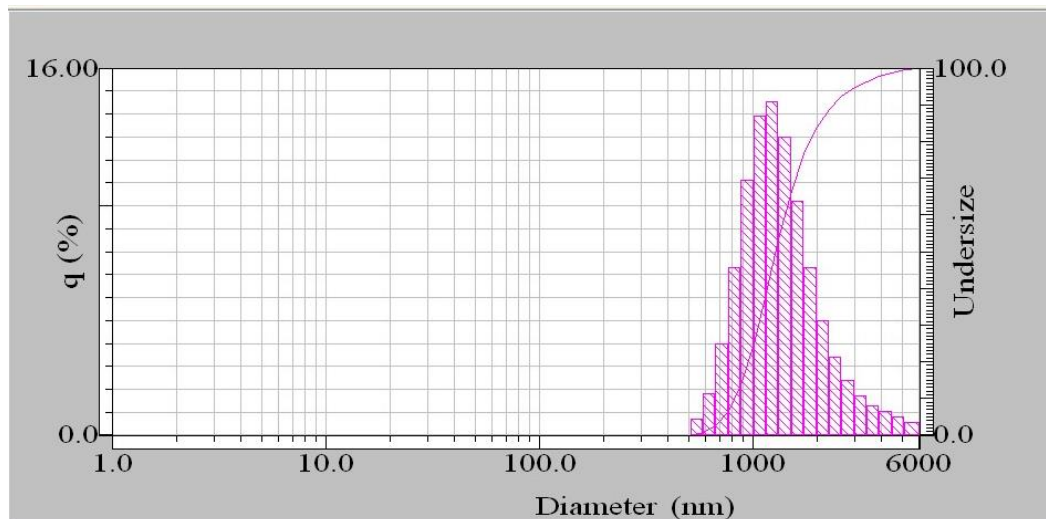


Рисунок 8.15 – Распределение частиц вулканического туфа после 60 минут помола



Исследование гранулометрического составов исследуемых высокодисперсных порошков для получения жидкого стекла отличаются равномерным распределением частиц в объеме материала, 15 – 30% частиц имеют средний размер зерна менее 6000 нм. Минералогический и химический составы порошков выражены высоким содержанием кремнезема, альбита, мусковита, микроклина благоприятно отразится на свойствах как щелочного затворителя, так и строительных композитов в целом.

#### **8.4 Изучение влияния натриевого жидкого стекла с использованием местных некондиционных песков на свойства бесклинкерного вяжущего**

Для оценки эффективности разработанного водного раствора натриевого жидкого стекла было проведено сопоставление с товарным жидким стеклом, используемым в ранее проводимых исследованиях для получения бесклинкерных вяжущих и бетонов на их основе. На первом этапе необходимо исследовать свойства цементного теста и камня на реакционных порошках аспирационной и клинкерной пыли, термоактивированном при 700 °С мергеле.

Расход щелочного жидкого стекла подбирался так, чтобы содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  в затворителе составляло 6% от расхода реакционного порошка. В работах В.Д. Глуховского [15, 99, 100] рекомендуется масса сухого  $\text{Na}_2\text{O}$  в количестве 6 – 10% в составе жидкостекольного раствора, именно это количество достаточно для процессов структурообразования и набора прочности. Щелочным активатором вяжущих связок служили, жидкостекольные связующие полученные в результате запаривания при температуре 95 °С в течение 2,5 часов фильтрат, отделенный центрифугированием и нерастворимый осадок в виде суспензии.

Соотношение вяжущих связок оставалось постоянным «аспирационная пыль : клинкерная пыль = 60 : 40%» и «мергель 700°С : клинкерная пыль = 60:40%», для проведения сравнительного сопоставления использовали товарное жидкое стекло с силикатным модулем 2,8 и плотностью 1420 кг/м<sup>3</sup>. Клинкерная пыль домалывалась в течение 10 минут в шаровой вибромельнице до удельной поверхности 410 м<sup>2</sup>/кг. Рецептуры и свойства бесклинкерных вяжущих приведены в таблице 8.6.

Полученные результаты показали, что нормальная густота вяжущих связок, затворенных фильтратом из кварцевых и вулканических пород меньше на 5%, чем у систем, затворенных суспензией. Нормальная густота в связках на аспирационной пыли затворенных суспензией из кварцевых и вулканических пород составила 38%, а на термоактивированном мергеле 34%. В аспирационной пыли содержится до 30% слабообожженных глинистых минералов, поэтому

потребность в затворителе на этом компоненте выше.

Реакционные связки и на аспирационной пыли, и на термоактивированном мергеле были разбавлены на 40% клинкерной пылью, все порошки являются продуктами тепловой обработки, поэтому и сроки схватывания сопоставимо схожие. Начало схватывания наступает через 1 час 30 – 1 час 40 минут, конец через 3 часа 10 – 3 часа 40 минут. Но сроки схватывания в системах, затворенных суспензией немного позже наступает твердение.

Активность вяжущих связок определялась на образцах балочках размером 40x40x160 мм, приготовленных на стандартном монофракционном Вольском песке, цементного теста консистенции 1:3, которые испытывали сначала на предел прочности при изгибе, а потом половинки балочек на предел прочности при сжатии. Испытания проводили на разрывной машине Р-100, результаты приведены в таблице 8.6.

Таблица 8.6 – Рецептуры и свойства бесклинкерных вяжущих с применением щелочных связующих

№	Состав затворителя		Состав вяжущей связки, %			НГ, %	Сроки схватывания, час – мин.		Прочность, МПа 28 суток	
	вид продукта	исходная порода	АП	ТМ	ЩР		начало	конец	сжатие	изгиб
1	фильтрат	кварц. песок	72	–	28	36	1–35	3–10	32,8	3,2
2	суспензия		70	–	30	38	1–40	3–16	33,6	3,4
3	фильтрат		–	74	26	32	1–42	3–12	35,4	3,5
4	суспензия		–	72	28	34	1–46	3–14	37,1	3,7
5	фильтрат	вулкан. туф	72	–	28	36	1–32	3–15	30,2	3,0
6	суспензия		70	–	30	38	1–40	3–18	32,0	3,2
7	фильтрат		–	74	26	32	1–43	3–12	32,7	3,3
8	суспензия		–	72	28	34	1–35	3–10	34,5	3,5
9	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , n =2,8; ρ=1,42г/см <sup>3</sup>		70		30	62	0–24	0–52	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	0–26	0–37	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

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.

Если результаты сравнивать с товарным жидким стеклом, полученным высокотемпературной обработкой, то можно отметить, что активность реакционных порошков «аспирационная – клинкерная пыли» меньше на 42% при затворении фильтратом и на 39,2% при затворении суспензией; в композициях «мергель 700°C – клинкерная пыль» активность снизилась на 34,1% для фильтрата, и на 28% для суспензии. Сопоставив результаты можно констатировать активность вяжущих связок, затворенных жидкостекольным связующим приготовленным по упрощенной технологии уступает образцам на готовом товарном щелочном растворе, это связано со снижением модуля основности, из-за чего химические реакции процесса выщелачивания замедляются, но следует учитывать и энерго- и ресурсозатраты на производство заводского стекла, связанные с высокотемпературным плавлением, с дорогим технологическим оборудованием, которое необходимо обслуживать, с минеральным сырьевым ресурсом, дефицитным для многих регионов. Поэтому предлагаемая технология перспективна для регионов с обширной сырьевой базой в виде некондиционных мелких высококремнеземистых стекольных песков, а свойства строительных композитов возможно повысить моделированием рецептур бетона или раствора.

### **8.5 Изучение влияния натриевого жидкого стекла с использованием местных некондиционных песков на свойства бетонных композитов**

Для исследования свойств бетона, полученного на щелочном затворителе из рекомендуемых стекольных высококремнеземистых песков и вулканического туфа, было решено использовать все возможные комбинации жидкостекольного связующего. В качестве реакционных компонентов для приготовления формовочных смесей использовали ранее исследованные порошки: аспирационная и клинкерная пыли электрофильтров вращающихся печей, термоактивированный мергель, так же в состав входили тонкодисперсный порошок вулканического туфа  $S_{уд} = 420$  м<sup>2</sup>/кг, микрокремнезем Челябинского металлургического комбината; заполнители местные кварцевые пески и



щебень фракции 5 – 20 мм Серноводского карьера. Все компоненты бетонных смесей тщательно перемешивались и затворялись приготовленными щелочными растворами — фильтратом и суспензией, изготавливали бетонные образцы кубы размером 100 мм и призмы размером 100x100x400 мм, которые после распалубки через сутки подвергались ТВО одна часть, а другая хранилась в НВУ. Составы и свойства бетонных смесей и бетонов на синтезированном щелочном затворителе приводятся в таблице 8.7.

Полученные данные подтверждают эффективность образцов 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, так как показатели кубиковой и призмной прочностей выше на 7,7 – 7,9% в сопоставлении с прочностями образцов, активированных фильтратом. Предел прочности на сжатие изменяется в диапазоне 29,8 – 30,2 МПа для фильтрата, 31,7 – 32,6 МПа для суспензии.

Условия твердения бетонных композитов также играют весомое значение, тепловлажностная обработка повышает кубиковую прочность на 32,8% при активации суспензией из кварцевого песка; на 41,6% при затворении суспензией из вулканического туфа; призмная прочность при ТВО возросла на 26,8% и 24,4% соответственно. Следовательно, температура благоприятствует процессам набора прочности и формирования структуры.

По показателю водонасыщения по массе можно судить о поровой структуре композита, так вот этот параметр исследовался на образцах, твердеющих в нормально–влажностных условиях и показал, что образцы, затворенные суспензиями как из кварцевого песка (7,5%), так и вулканического туфа (7,7%) имеют показатель водопоглощения ниже, чем затворённые фильтрами (7,9 – 8,1%).

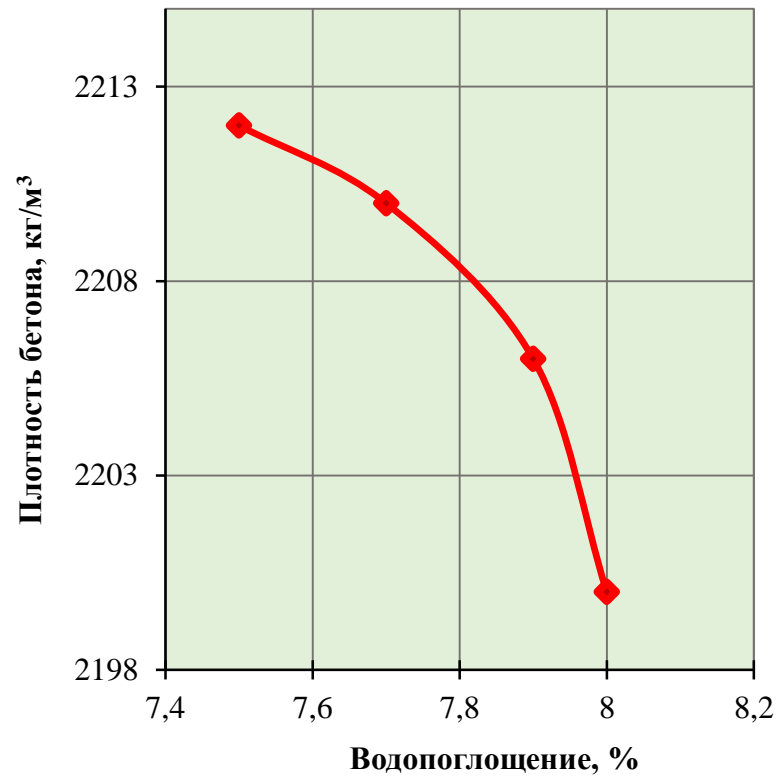
Нерастворимый осадок содержит микрочастички размером  $< 2 - 3$  мкм, которые и заполняют пустоты и поры делая цементный камень плотным и прочным. Зависимости плотности и прочности бетона с использованием синтезированного жидкостекольного связующего от водонасыщения цементного камня представлены на рисунке 8.16.

Эксплуатационные свойства, полученные составов бетона на синтезированном щелочном растворе, изучались по известным методикам. Водостойкость бетонов исследовалась по коэффициенту размягчения. Полученные данные позволяют отнести разработанные композиты к разряду водостойких  $K_{разм}$  изменялся в пределах 0,81–0,84; наилучшие показателями обладали образцы, затворенные суспензией из кварцевого песка и вулканического туфа.

Таблица 8.7 – Составы и свойства бетонных смесей и бетонов

№ состава	Расход компонентов бетонной смеси, кг/м <sup>3</sup>									Плотность бетонной смеси, кг/м <sup>3</sup>	Подвижность смеси, см	Плотность бетона, кг/м <sup>3</sup>	Водопоглощение, %	Прочность при сжатии в возрасте 28 суток, МПа НВУ/ТВО		Водостойкость, К <sub>р</sub>	Водонепроницаемость, W	Морозостойкость F
	Минерал. порошок		Активный порошок			Заполнитель		Щелочной раствор						кубиковая R	призменная R <sub>пр</sub>			
	Микрокремнезем	Вулканический туф	Аспирационная пыль	Клинкерная пыль	Мергель 700 °С	Червленский песок	Щебень	фильтрат	суспензия									
1.	12,5	30	150	100	–	620	1200	100	–	2215	5	2200	7,9	30,2/41,2	18,0/24,1	0,82	2	250
2.	12,5	25	150	100	–	620	1200	–	100	2217	5	2212	7,5	32,6/43,3	20,4/25,0	0,84	4	300
3.	12,5	30	–	100	155	620	1200	90	–	2212	5	2206	8,1	29,8/42,7	19,2/24,1	0,81	2	250
4.	12,5	30	–	100	155	620	1200	–	90	2215	5	2210	7,7	31,7/44,9	20,0/24,9	0,84	4	300

а)



б)

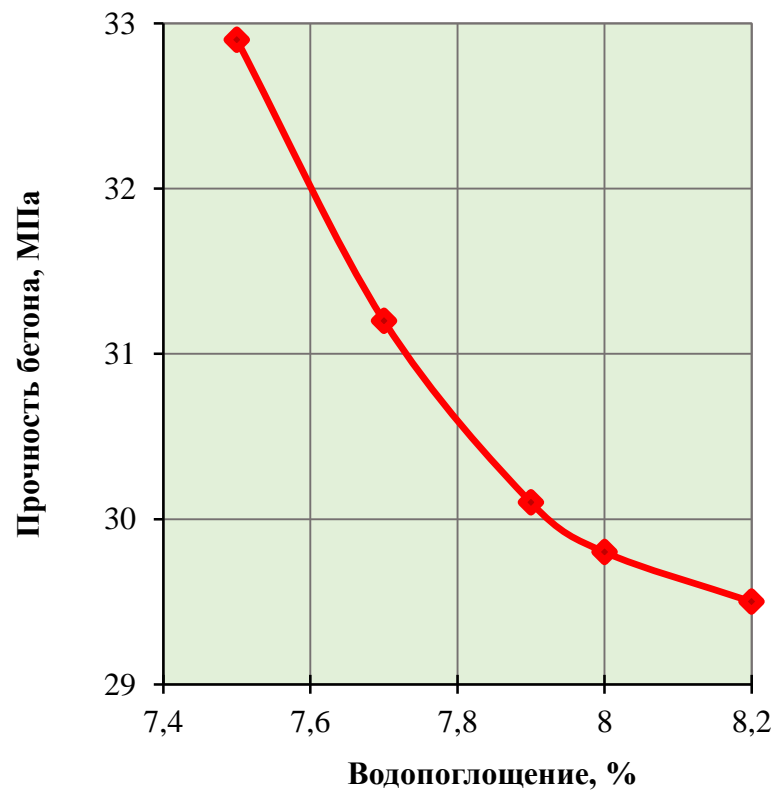


Рисунок 8.16 – Зависимости водопоглощения от плотности (а) и прочности (б) бетона

Таким образом, наличие аморфных субстанций в жидкостекольном связующем способствует созданию прочных и водостойких структур.

Водонепроницаемость исследуемых бетонов определяли ускоренным методом оценки воздухопроницаемости по ГОСТ 12730.5–84 с использованием прибора ВВ–2, изучение морозостойкости проводили 2–ым ускоренным при многократном замораживании и оттаивании методом испытаний (ГОСТ 10060.0–95 «Бетоны. Методы определения морозостойкости. Общие требования»). Насыщение и оттаивание контрольных и экспериментальных образцов кубиков размером 70 мм (12 образцов с каждой серии состава) проводили в 5% растворе хлорида натрия, температура замораживания составляла  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Бетонные композиты изготовленные с использованием суспензии из нерастворимого осадка показали марку по морозостойкости F300 и водонепроницаемость W4, что достаточно для создания бетонных и железобетонных изделий промышленного и гражданского строительства.

### **8.6 Изучение структурообразования цементного камня на синтезированном жидкостекольном связующем**

Исследование бетонного камня проводили помощью растрового электронного микроскопа Quanta 3D 200 i. Процесс формирования структуры композитов изучали на образцах с использованием суспензий из нерастворимых остатков кварцевого песка и вулканического туфа. Структурообразование имеет отличительные особенности, так как установлен факт упрочнения системы за счет действия нерастворимых высокодисперсных примесей суспензий. Электронно–зондовые исследования подтвердили, что в процессе гидротермальной обработки в суспензиях с осадком из вулканического туфа образуются соединения подобные цеолитам, а в суспензиях с осадком из кварцевого песка гидраты щелочных и щелочноземельных силикатов.

В работах [100 – 104, 139, 140] установлена возможность получения бесклинкерного вяжущего активностью до 160 МПа при затворении жидкостекольным связующим нефелинового состава, что подтверждает значимость синтеза щелочных затворителей.

Процесс структурообразования шлакощелочного бетона на натриевом жидком стекле подробно описывается в работе Бутта Ю.М, Сычева М.М., Тимашева В.В. [64] катион щелочного металла  $\text{Na}^+$  повышает pH среды, высвобождаются щелочноземельные катионы  $\text{Ca}^{2+}$  в результате происходит деструкция алюмокремнекислородной цепочки в реакционном порошке. Начинается диспергация поверхности частиц в щелочном растворе в результате

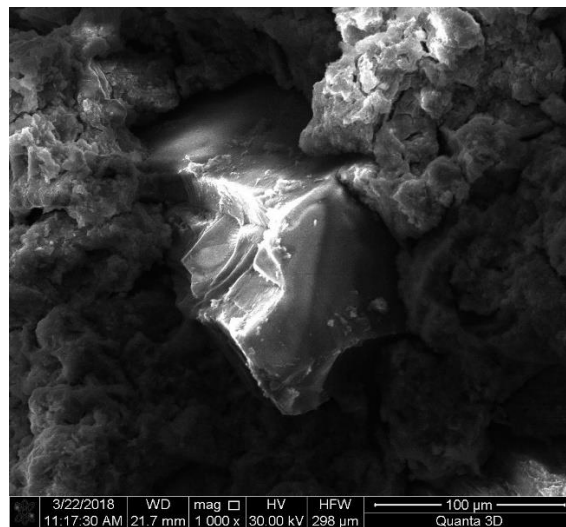
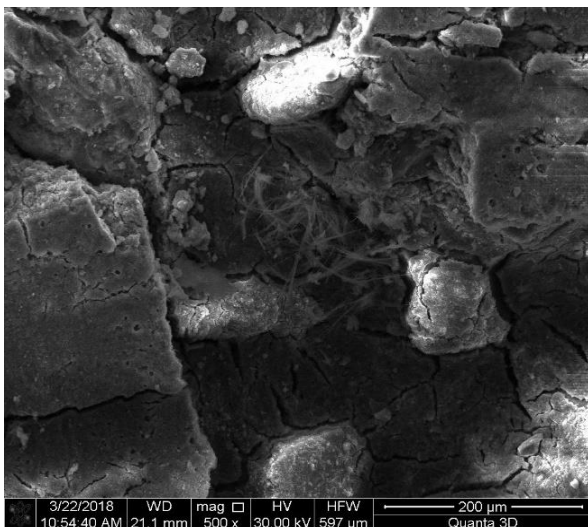
катионного обмена  $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$  с образованием слоя кремниевой кислоты и силикатов натрия. Щелочной раствор насыщается  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ , поверхностный слой кремнегеля адсорбирует ионы кальция и натрия и начинается процесс кристаллизации с образованием низкоосновных гидросиликатов щелочноземельных металлов, сопровождающееся выделением щелочи  $\text{NaOH}$ , которая снова повышает щелочность среды и вступает в химическое взаимодействие с реакционным порошком.

Процесс кристаллизации гидросиликатов кальция описывается уравнением:  $n\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O} + x\text{Ca}^{2+} + \text{aq} + y\text{OH}^- \text{aq} \rightarrow x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ .

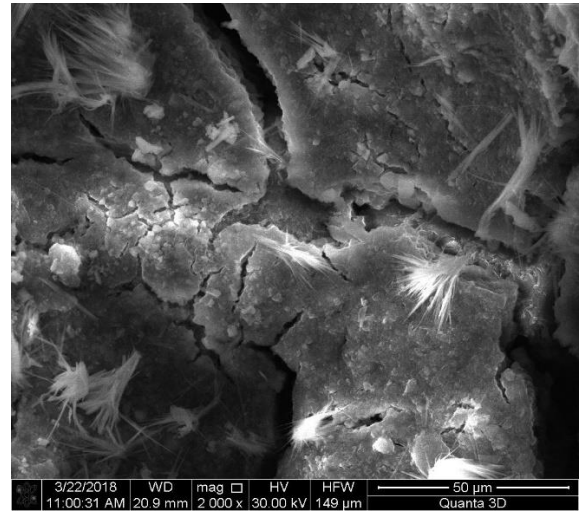
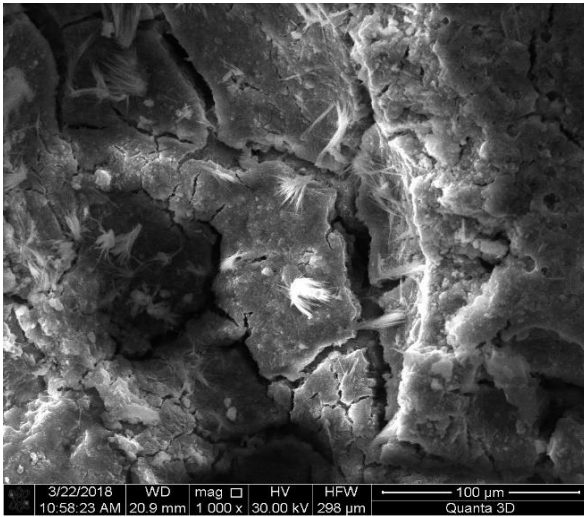
Помимо низкоосновных гидросиликатов кальция, продуктами химического взаимодействия натриевых жидких стекол с алюмосиликатными добавками являются гидрогранаты, гидроалюмосиликаты и карбонат натрия, который образуется в результате взаимодействия гидроокиси натрия с углекислотой воздуха.

На рисунках 8.17 и 8.18 продемонстрированы микрофотографии цементного камня, образцов из аспирационной и клинкерной пыли (60:40%) затворенных щелочным раствором ( $\text{Na}_2\text{O}$  5% const) без отделения фильтрата от суспензий с нерастворимым осадком кварцевого песка или вулканического туфа, после тепловлажностной обработки.

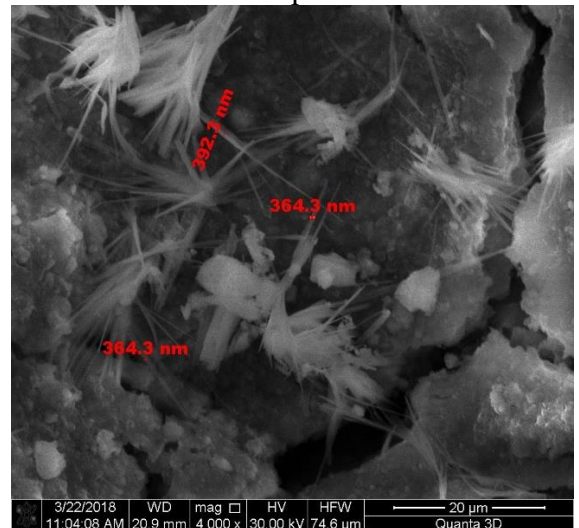
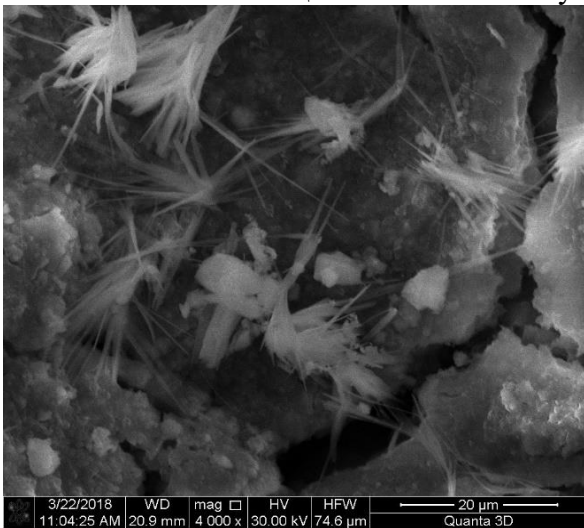
Исследуемые образцы (рисунок 8.17) характеризуются неоднородной разнотелной структурой, присутствуют агрегаты размерностью до 100 – 200 мкм, обрамленные кристаллическими новообразованиями игольчатой формы из низкоосновных гидросиликатов кальция и натрия размером до 363,3 нм и преобладающее содержание рентгеноаморфного вещества.



цементный камень увеличение 500 – 1000 крат

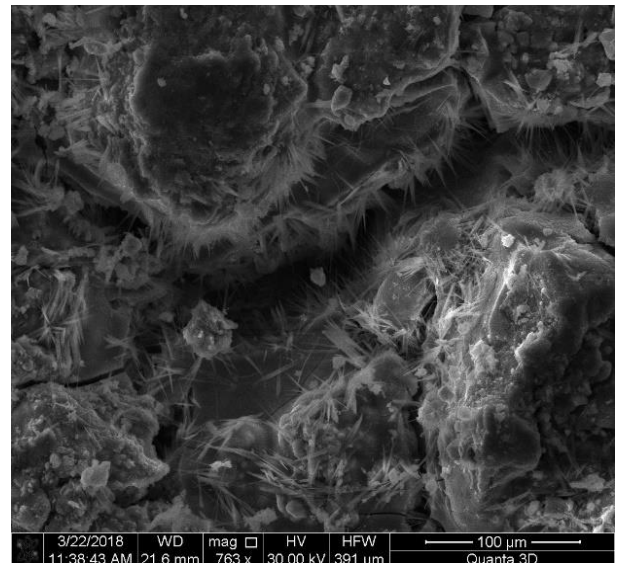
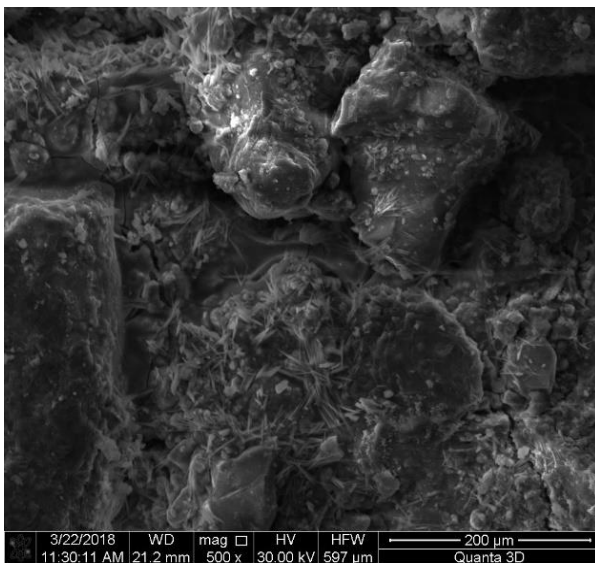


цементный камень увеличение 1000 – 2000 крат



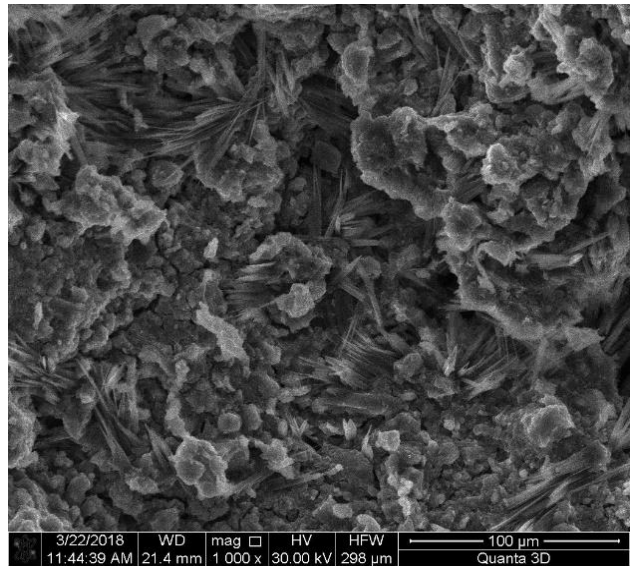
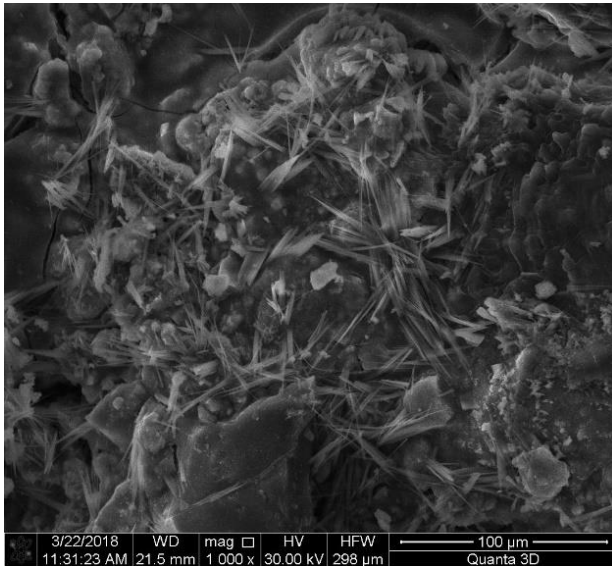
цементный камень увеличение 4000 крат

Рисунок 8.17 – Микрофотографии цементного камня на затворителе из кварцевого песка

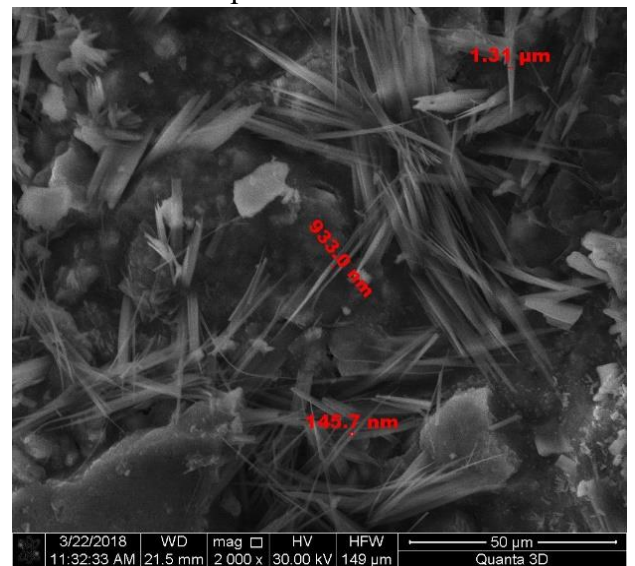
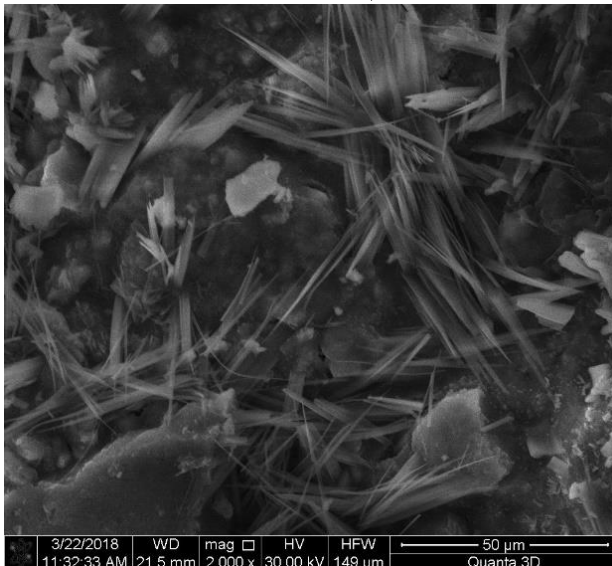


цементный камень увеличение 500 – 763 крат





цементный камень увеличение 1000 крат



цементный камень увеличение 2000 крат

Рисунок 8.18 – Микрофотографии цементного камня на затворителе из вулканического туфа

Исследуемые образцы (рисунок 8.18) полученные в результате затворения жидкостекольным связующим из вулканического туфа характеризуются схожестью структур, также присутствуют агрегаты гидроалюмосиликатного «цеолитового» состава с переменным отношением Ca/Na размерностью до 200 мкм, обрамленные игольчатыми кристаллическими новообразованиями более крупных размеров до 933,3 нм, свойственными низкоосновным гидросиликатам кальция и натрия, кристаллических новообразований близких к ларниту и их гидратов, аморфная субстанция, развиты игольчатые кристаллы сульфоалюминатов кальция, иногда срастающиеся в «войлочные» агрегаты; пластинчатые кристаллы гидроалюминатов кальция.



### Выводы по 8 главе

1. Рассмотрены особенности структуры и методы получения промышленных щелочных растворов.

2. Разработан водный раствор натриевого жидкого стекла из некондиционных местных стекольных песков и вулканической добавки по более упрощенной технологии, составе которого формируются цеолитовые фазы, являющиеся затравками в процессе структурообразования бетонов на БВЦА.

3. Исследованы химический, минералогический и гранулометрический составы потенциального сырья для щелочного раствора; Изучение гранулометрии частиц кварцевого песка показало 20% концентрацию частиц размером 1 – 6 мкм, РФА подтвердил высокое содержание минерала кварца до 95,9%, обнаружено присутствие аморфной субстанции до 48%. Добавка вулканического туфа в высокодисперсном состоянии отличается равномерным распределением частиц в объеме материала, 15 – 30% частиц имеют средний размер зерна менее 6000 нм, минералогический и химический составы выражены содержанием кремнезема, альбита, мусковита, микроклина.

4. Изучено влияние синтезированного натриевого жидкого стекла в виде фильтрата и суспензии из нерастворимого осадка на свойства бесклинкерного вяжущего; Активность вяжущих связок «аспирационная пыль – клинкерная пыль», 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, что обусловлено наличием в суспензии нерастворимых алюмосиликатных и кремнеземистых фракций размерностью < 1 мкм, способствующих созданию плотной упаковки цементного камня

5. Изучено влияние натриевого жидкого стекла с использованием местных некондиционных стекольных песков и вулканических добавок на свойства бетонных композитов. Кубиковая прочность изменяется в диапазоне 29,8 – 30,2 МПа для фильтрата, 31,7 – 32,6 МПа для суспензии; призмная 18,0 – 19,2 МПа и 20,0 – 20,4 МПа соответственно.

6. Электронно–зондовые исследования процессов структурообразования цементного камня на синтезированном жидкостекольном связующем на стекольных кварцевых песках и вулканическом туфе характеризуются схожестью структур и присутствием агрегатов гидроалюмосиликатного «цеолитового» состава, кристаллических новообразований близких к ларниту и их гидратов, аморфная субстанция, развиты игольчатые кристаллы сульфоалюминатов кальция, иногда срастающиеся в «войлочные» агрегаты; пластинчатые кристаллы гидроалюминатов кальция.

## **9. ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ РАЗРАБОТОК. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ БЕСКЛИНКЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИИ**

а) Результаты опытно-промышленных испытаний строительных композитов на бесклинкерных вяжущих щелочного затворения.

На заключительном этапе работы проведены опытно-промышленные испытания строительных композитов на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации. В соответствии разработанной автором Программой и методиками исследовательских испытаний (приложение А) были изготовлены экспериментальные образцы композитов (бетонов и растворов) на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья (Приложение Б). Экспериментальные образцы композитов (бетонов и растворов), полученные согласно акту № 1 от 26.06.2020 г изготовления экспериментальных образцов композитов (бетонов и растворов) в количестве 81 штук были испытаны, результаты представлены в протоколе испытаний № 1 от 11.08.2020 г. технологии получения и экспериментальных образцов композитов (бетонов и растворов) (приложение В).

Согласно с ТУ 236410–001–45267841–2020 Строительные композиты с использованием бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья (приложение Д) и Лабораторного технологического регламента на производство бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья (приложение Ж) в период с 23.06.2020 г. по 14.11.2021 г. было проведено внедрение в производство опытно-промышленной партии строительных композитов на предприятиях ООО «Успех», ООО «ПГС–85», ООО «Строй Групп», ООО «Рамстрой», ООО «Водстрой», ГУП ГЗЖБК (приложение Г).

Полученная строительная продукция соответствовала требованиям ГОСТ 7473–2010 Смеси бетонные. Технические условия, ГОСТ 28013–98 Растворы строительные. Общие технические условия.

б) Для осуществления практического применения полученных разработок была разработана научно-техническая документация на производство строительной продукции на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья:

– Технические условия на производство строительных композитов с использованием бесклинкерных вяжущих щелочной активации с

использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья (приложение Д).

– Лабораторный технологический регламент на производство бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья (приложение Ж).

в) Технологическая схема по производству бетонной или растворной смеси с использованием бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья

В рамках реализации научного проекта «Разработка технологии новых строительных композитов на бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием некондиционного природного и вторичного сырья» поддержанного ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (соглашение о предоставлении субсидии от 02.12.2019 г. № 075-15-2019-1860) была разработана технологическая схема по производству бетонной или растворной смеси с использованием бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья, для дальнейшего внедрения совместно с ООО «Успех» (рисунок 9.1). Предлагаемая технологическая линия по выпуску строительной продукции позволила наладить бесперебойную работу технологического оборудования и способствовала повышению производительности бетоносмесительного цеха.

г) Разработка программы внедрения результатов работы в учебный процесс проводилась на основе результатов ПНИЭР по теме «Разработка технологии новых строительных композитов на бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием некондиционного природного и вторичного сырья», выполняемого в рамках Соглашения № 075-15-2019-1860 о предоставлении субсидии от 2 декабря 2019 г (приложение Е). Основной задачей программы является внедрение полученных результатов ПНИЭР в учебный процесс для обеспечения их интеграции в учебно-образовательной деятельности вузов. Полученные результаты нашли внедрение в ходе освоения учебных дисциплин «Вяжущие вещества», «Технология бетона, строительных материалов, изделий и конструкций», «Композитные строительные материалы» для направленности 08.03.01 – Строительство, профиля: Производство строительных материалов, изделий и конструкций, для направленности 08.04.01 – Строительство, профиля: Технология строительных материалов, изделий и конструкций, «Проектирование технологий строительных материалов, изделий и конструкций», по которым разработаны курсы лекционных и практических занятий.

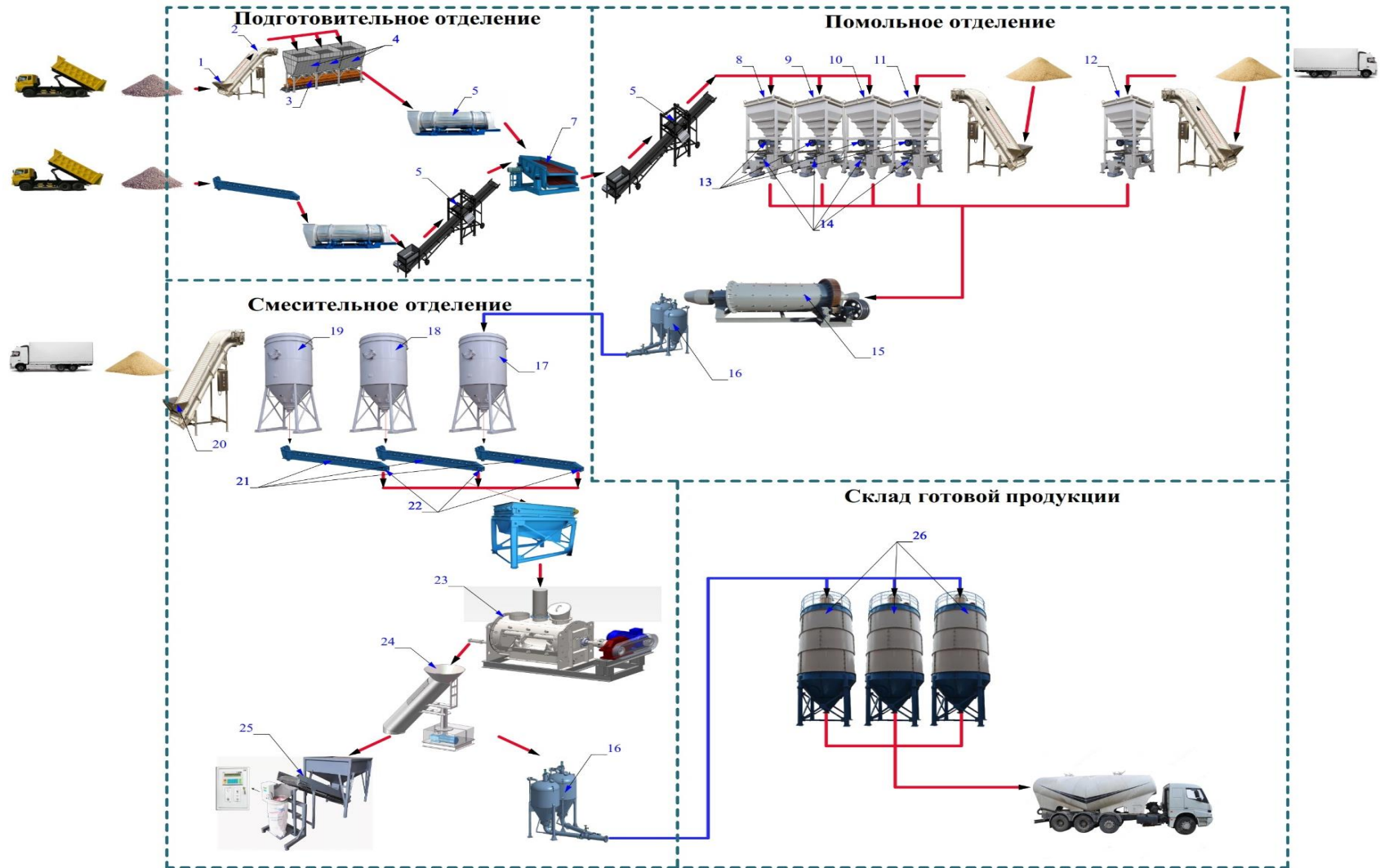


Рисунок 9.1 – Технологическая схема по производству бетонной или растворной смеси с использованием бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья

**Подготовительное отделение:**

1.	Приемный бункер сырья
2.	Элеватор
3.	Ленточный конвейер
4.	Склад сырья
5.	Сушильный барабан
6.	Магнитный сепаратор
7.	Сита грохота

**Помольное отделение**

8.	Расходный бункер вулканического туфа
9.	Расходный бункер окремненного мергеля
10.	Расходный бункер микрокремнезема
11.	Расходный бункер кварцевых песков
12.	Расходный бункер барханных песков
13.	Затворы
14.	Весовой дозатор
15.	Мельница
16.	Питатели

**Смесительное отделение**

17.	Расходный бункер аспирационной пыли
18.	Расходный бункер клинкерной пыли
19.	Расходный бункер минеральный порошок
20.	Пневмотранспорт
21.	Шнек
22.	Дозатор весовой - шнек
23.	Воронка поворотная
24.	Упаковочная машина

**Склад готовой продукции**

25.	Склады силосного типа
-----	-----------------------

г) Технико-экономическое обоснование проведенных исследований можно провести по следующим критериям:

1. Проведен существенный вклад в решение концепции стратегического развития промышленности строительных материалов РФ на период до 2020 года и дальнейшую перспективу до 2030 года, за счет выпуска новых типов композитных строительных материалов, более энергоэффективных, менее материалоемких, используя отходы цементной промышленности и черной металлургии для производства на их основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации, растворов и бетонов с их применением.

2. Решаются проблемы экологического характера, снижается существенная доля выбросов в атмосферу и окружающую среду углекислоты, цементной пыли и др. вредных веществ, снижаются объемы использования природного минерального и энергетического ресурса.

3. Расширяется сырьевой потенциал строительства на основе бесклинкерных вяжущих щелочного затворения

4. Техничко-экономическая привлекательность.

Приведен расчет технико-экономической эффективности производства строительных композитов на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья (приложение И). В соответствии с приведенными в Приложении И расчетами себестоимость производства строительной продукции на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации марки 400 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 бесклинкерных вяжущих щелочной активации.

Установлены эффективные составы бесклинкерных 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 5% + 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

«аспирационная пыль – клинкерная пыль – мергель –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ », при ЦР/РК = 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 «аспирационная 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  $S_{\text{уд}}$  670 м<sup>2</sup>/кг способствовало свободному движению и возникновению щелочей KOH и NaOH.

Разработаны специальные составы бетонов на основе вяжущей связки «аспирационная (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 экспериментальной бетонной смеси марки БСТ В40 ПЗ F400 W6 – 7 м<sup>3</sup>; растворной штукатурной

смеси М150 и М75, П<sub>к</sub>2 – 3 м<sup>3</sup> на предприятии ООО «Успех» (г. Грозный). Проведено опытно–промышленное внедрение строительных композитов на бесклинкерных вяжущих щелочной активации на предприятиях 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.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Кочетов, В.А. Римский бетон [Текст] / В.А. Кочетов //– М: Стройиздат, 1991. – 128 с.
2. Соломатов, В.И., Тахаров М.К., Тахер Шах Мд. Интенсивная технология бетонов [Текст] / В.И.Соломатов, М.К. Тахаров, Шах Мд.Тахер // – М. Стройиздат, 1989. – 264 с.
3. Щелочные и щелочно–щелочноземельные гидравлические вяжущие и бетоны[Текст] / Под ред. В.Д. Глуховского // – Киев: Вища школа, 1979. – 232 с.
4. Глуховский, В.Д. Шлакощелочные цементы и бетоны [Текст] / В.Д. Глуховский, В.А. Пахомов // – Киев: Будивельник, 1978. – 184 с.
5. Кривенко, П.В. Долговечность шлакощелочного бетона [Текст] / П.В. Кривенко, К.К. Пушкарева // – Киев: Будивельник, 1993. – 224 с.
6. Davidovitz, J. Geopolymer. Chemistry and applications. Saint–Quentin: Institute Geopolymer, 2008. – 592 pp.
7. Duxson, P. Geopolymer technology: The current state of the art// P. Duxson, A. Fernandez, J. Provis / J. Mater. Sci, 2007. –V. 42. – P.2917–2933.
8. Саламанова, М.Ш., Щелочная активация тонкодисперсных минеральных добавок возможность ресурсосбережения в строительстве [Текст] / М.Ш. Саламанова, С–А.Ю. Муртазаев, И.С. Дудаев, З.А. Джабраилова // Всероссийской научно–практической конференции «Региональный строительный комплекс: инвестиционная практика и реализация ГЧП» 16–17 октября 2019 г. Грозный. – С.402–416.
9. Муртазаев, С–А.Ю. Перспективы использования термоактивированного сырья алюмосиликатной природы [Текст] / С–А.Ю. Муртазаев, М.Ш. Саламанова// Приволжский научный журнал, – 2018. – №2 (Т.46). – С. 65 –70.
10. Murtazayev S–A. Yu., Salamanova M.Sh., Mintsaeв M.Sh., Bisultanov R.G. Fine–Grained Concretes with Clinker–Free Binders on an Alkali Gauging // Proceedings of the International Symposium "Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research" dedicated to the 85th anniversary of H.I. Ibragimov (ISEES 2019). Atlantis Highlights in Material Sciences and Technology (AHMST). April 2019. – Vol.1. – pp.500–503.
11. Bataev D.K–S., Murtazayev S–A. Yu., Salamanova M.Sh., Viskhanov S.S. Utilization of Cement Kiln Dust in Production of Alkali–Activated Clinker–Free Binders // Proceedings of the International Symposium "Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research" dedicated to the 85th anniversary of H.I. Ibragimov (ISEES 2019). Atlantis Highlights in Material Sciences and Technology (AHMST). April 2019. – Vol.1. – pp.457–460.

12. Murtazayev S–A. Yu., Salamanova M.Sh., Alashanov A.Kh, Ismailova Z.Kh. Features of Production of Fine Concretes Based on Clinkerless Binders of Alkaline Mixing // 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.

13. Никифоров, Е.А. Влияние щелочной активации на структуру и свойства диатомита [Текст] / Е.А.Никифоров, В.И. Логанина, Е.Е. Симонов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2011. – № 2. – С.30–32.

14. Lecomte, I. Micro–structural comparison between geopolymers, alkali–activated slag cement and Portland cement / I. Lecomte, C. Henrist, M. Liegeois // J. Eur. Cer. Soc. – 2006. – Vol. 26. – pp. 789–3797.

15. Солдатов, А.А. Строительные материалы на основе жидкого стекла [Текст] / А.А. Солдатов, И.В. Сариев, М.А. Жаров, М.А. Абдураимова // В сборнике: Актуальные проблемы строительства, транспорта, машиностроения и техносферной безопасности Материалы IV–й ежегодной научно–практической конференции Северо–Кавказского федерального университета. Н.И. Стоянов (ответственный редактор). 2016. – С. 192–195.

16. Martschuk V. Untersuchungen zur Frost–Tausalz–Widerstand von Moch leistung betonen / V. Martschuk, T. Stark //Thesis: Wiss. Z. Bauhaus –Univ. Weirnar. – 1998. – V.44. – №1–2. – pp.92–103.

17. Larbi, J.A. Effect of water–cement ratio, quantity and fineness of sand on the evolution of lime in set portland cement systems / J.A. Larbi, J.M. Bijen //Cem. and Concr. Res. – 1990. – V20. – № 5. – pp.783–794.

18. Davidovits, J. Geopolymer Chemistiy and Properties / J. Davidovits // Proceed. 1st Europ.Conf. on Soft Mineralurgy "Geopolymer 88", France (1988). – pp.25–48.

19. Kozhukhova N.I., Chizhov R.V., Zhernovsky I.V., Strokova V.V. Structure formation of geopolymer perlite binder vs. Type of alkali activating agent // International Journal of Pharmacy and Technology. – 2016. – Vol. 8(3). – pp. 15338–15348.

20. Саламанова, М.Ш. Цементы щелочной активации: возможность снижения энергоемкости получения строительных композитов [Текст] / М.Ш. Саламанова, С–А.Ю. Муртазаев // Строительные материалы. – 2019. – № 7.– С.32–41.

21. Kozhuhova N.I., Zhernovskiy I.V., Osadchaya M.S., Strokova V.V., Tchizhov R.V. Revisiting a selection of natural and technogenic raw materials for geopolymer binders // International Journal of Applied Engineering Research (IJAER). – 2014. – Vol. 9. – Issue 22. – pp. 16945–16955.

22. Ильенко, В.М. Опыт применения шлакощелочного вяжущего в

бетонах для сборных конструкций [Текст] / В.М. Ильенко, В.И. Гончаров, Н.И. Плужников // –Бетон и железобетон. – 1975. – № 3. – С.15–17.

23. Salamanova M.Sh., Murtazayev S. Yu., Ismailova Z.H The Use of Highly Active Additives for the Production of Clinkerless Binders // Proceedings of the International Symposium “Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research” (ISEES 2018) ISSN Part of series: AER, ISSN: 2352–5401, vol. 177. ISBN 978–94–6252–637–2. – pp. 355–358.

24. Salamanova M.Sh., Murtazayev S. Yu. Clinker–free binders based on finely dispersed mineral components // 20. Internationale Baustofftagung, Tagungsbericht. 12–14 september 2018, Bauhaus–Universitdt Weimar. Band 1 und 2. – Weimar: 2018. – В.2. – pp.707–714.

25. Рахимова, Н.Р. Состояние и перспективные направления развития исследований и производства композиционных шлакощелочных вяжущих, растворов и бетонов [Текст] / Н.Р. Рахимова // Строительные материалы. – 2008. – №9. – С.77–80.

26. Hardjito, D. On the development of fly ash–based geopolymer concrete / D. Hardjito, S. Wallah, D. Sumajouw, B. Rangan // ACJ Materials Journal. – 2004. – vol.101. – №6. – pp.467–472.

27. Ростовская, Г.С. Сырьевая база шлакощелочных цементов [Текст] / Г.С. Ростовская, И.П. Чернобаев // Цемент. – 1985. – №11. – С.20.

28. Сидоренко, Ю.А. Повышение стойкости шлакощелочных вяжущих и бетонов против высолообразования: автореф. дис. ... канд. техн. наук [Текст] / Ю.А. Сидоренко // – Киев, 1991. – 23 с.

29. Кривенко, П.В. Эксплуатационные свойства бетона на шлакощелочном цементе [Текст] / П.В. Кривенко // Строительные материалы и конструкции; –Киев: 1980. – № 4. – С.23.

30. Маянц, М.М. Использование зол и шлаков ГЭС в промышленности строительных материалов [Текст] / М.М. Маянц // Обзор. – М.: 1970. – 123с.

31. Глуховский, В.Д. Комплексное использование доменных и электротермофосфорных шлаков в производстве высокопрочных цементов и бетонов [Текст] / В.Д. Глуховский, И.А. Пашков, В.С. Григорьев // Известия Вузов: Строительство и архитектура, 1980. – № 5. – С.62–66.

32. Урханова, Л. А. Механохимическая активация малоклинкерных и бесклинкерных вяжущих веществ // Актуальные проблемы современного строительства и природообустройства Сб. науч. трудов междунар. конф. Благовещенск ДальГАУ, 1999. – С. 26–30.

33. Ильин, В.П. Исследование бетонов для мелиоративного строительства [Текст] / В.П. Ильин // автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Киев:

1974. – 163с.

34. Ильин, В.П. Водопроницаемость грунтосиликатных бетонов. – Исследование и внедрение в производство грунтосиликатных материалов, конструкций и изделий [Текст] / В.П. Ильин // Материалы II-й научно-технической конференции. – Киев: 1968. – С.44–45.

35. Гончаров, В.В. Исследование стойкости мелкозернистых бетонов в конструкциях противооползневых и берегоукрепительных сооружений [Текст] / В.В. Гончаров // автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Киев: 1973. – 17с.

36. Гончаров, В.В. Исследование специальных свойств грунтосиликатных бетонов для гидротехнического строительства [Текст] / В.В. Гончаров, В.П. Ильин, О.Н. Сикорский // Строительное производство, вып. VIII. – Киев: Будівельник, 1968. – С.18–19.

37. Гончаров, В.В. Свойства грунтосиликатных бетонов для морского гидротехнического строительства. – Исследование и внедрение в производство грунтосиликатных материалов, конструкций и изделий [Текст] / В.В. Гончаров, В.В. Аристовский // Материалы II-й научно-технической конференции. Киев: 1968. – С.45–47.

38. Сикорский, О.Н. Исследование коррозионной стойкости мелкозернистых бетонов на шлакощелочных вяжущих для сельского строительства [Текст] / О.Н. Сикорский // автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Киев: 1970. – с.154.

39. Сикорский, О.Н. Коррозионная стойкость грунтосиликатных бетонов. – Исследование и внедрение в производство грунтосиликатных материалов, конструкций и изделий [Текст] / О.Н. Сикорский // Материалы II-й научно-технической конференции. – Киев: 1968. – С.43–44.

40. Ильенко, В.М. Исследование шлакощелочного вяжущего и шлакосиликатных бетонов на базе Криворожских гранулированных шлаков с целью использования для крепи горных выработок в условиях Кривбасса [Текст] / автореф. дисс. ... канд. техн. наук. В.М. Ильенко – Киев: 1972. – с.129.

41. Пашков, И.А. Грунтосиликатные бетоны на основе шлаков [Текст] / И.А. Пашков // Будівельник материалы и конструкции, 1966. – № 3. – С.19–20.

42. Гончаров, В.В. Теоретические предпосылки повышения специальных свойств шлакощелочных гидротехнических бетонов [Текст] / В.В. Гончаров // Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции: Тез. докл. науч. Всесоюзной конференции. – Киев: 1979. – С.106–108.

43. Пашков, И.А. Специальные свойства шлакощелочных бетонов [Текст] / И.А. Пашков // Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции: Тез. докл. науч. Всесоюзной конференции. – Киев: 1979. – С.104–106.



44. Гуревич, Б.И. Жаростойкие свойства мелкозернистых бетонов на вяжущем из шлаков медно–никелевого производства и растворимого стекла. – Химия и технология вяжущих веществ [Текст] / Б.И. Гуревич, А.П. Зосин // Комплексное использование сырья Кольского полуострова. – Л.: 1968. – С. 63–68.
45. Константинов, В.В. Быстротвердеющие грунтошлакосиликатные бетоны, их свойства и применение. –Исследование и внедрение в производство грунтосиликатных материалов, конструкций и изделий [Текст] / В.В. Константинов // Материалы II–й научно–технической конференции. – Киев: 1968. – С.51–53.
46. Пашков, И.А. Исследование коррозии стальной арматуры в грунтосиликатном бетоне [Текст] / И.А. Пашков, Е.А. Старчевская, Л.Н. Македон // Строительное производство: НИИСП Госстроя УССР. – Киев: 1968. – С.151–155.
47. Константинов, В.В. Высокопрочные быстротвердеющие шлакосиликатные бетоны для сборных железобетонных конструкций [Текст] / В.В. Константинов, Г.Т. Пужанов // Бетон и железобетон. –М.: 1960. – № 10. – С.33–35.
48. Obata, A. Hydroxyapatite Coatings Incorporating Silicon Ion Releasing System on Titanium Prepared Using Water Glass and Vaterite / A. Obata, T. Kasuga, J. R. Jones // Journal of the American Ceramic Society. – 2011. – Vol. 94. – Iss.7. – P. 2074–2079.
49. Reinik, J. Hydrothermal alkaline treatment of oil shale ash for synthesis of tobermorites / J. Reinik, I. Heinmaa, J.P. Mikkola, U. Kirso // Fuel. – 2007. – Vol. 86. – P. 669–676.
50. Серых, Р.Л. Конструкции из шлакощелочных бетонов [Текст] / Р.Л. Серых, В.А. Пахомов // – М.: Стройиздат, 1988. – 160 с.
51. Белицкий, И.В. Шлакощелочные композиционные материалы, армированные минеральными волокнами [Текст] / И.В. Белицкий, Л.В. Лавриненко // Цемент. – 1991. – № 11–12. – С. 45–49.
52. Кривенко, П.В. Шлакощелочные вяжущие нового поколения [Текст] / П.В. Кривенко, Ж.В. Скурчинская, Ю.А. Сидоренко // Цемент. – 1991. – №11–12. – С. 4–8.
53. Сиверцев, Г.Н. Пробужденный бетон [Текст] / Г.Н. Сиверцев // – М.: Стройиздат, 1951. – 96 с.
54. Шлакощелочные вяжущие и бетоны с силикатными и алюмосиликатными минеральными добавками [Текст] / дис. ... докт. техн. наук: 05.23.05 Рахимова Наиля Равилевна. – Казань: 2010. – 502 с.
55. Соколов, А.А. Композиционные шлакощелочные вяжущие с

добавками молотого боя керамического кирпича, растворы и бетоны на их основе [Текст] / автореферат дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Соколов Андрей Александрович – Казань, 2006. – 20 с.

56. Kmita A. The influence of physical and chemical parameters of modified water glass on the strength of loose self-setting sands with water-glass / A. Kmita, B. Hutera // *Metallurgy and foundry engineering*. – 2012. – Vol. 38. – No.1. – P. 67–71.

57. Palacios S. Effect of Carbonation on Alkali-Activated Slag Paste / M. Palacios, F. Puertas // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2006. – vol.89. – Iss.10. – P. 3211–3221.

58. Nematollahi, B. Efficacy of Available Superplasticizers on Geopolymers / B. Nematollahi, J. Sanjayan // *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology*. – 2014. – vol. 7 – №7. – pp.1278–1282. – <http://www.maxwellsci.com/print/rjaset/v7-1278-1282.pdf>.

59. Петрова, Т.М. Бетоны для транспортного строительства на основе бесцементных вяжущих [Текст] / Т.М. Петрова // дисс. ... докт. техн. наук: 05.23.05 / Петрова Татьяна Михайловна. – Санкт-Петербург, 1997. – 537 с.

60. Рахимова, Н.Р. Влияние дисперсности и гранулометрического состава молотых шлаков на свойства шлакощелочных вяжущих [Текст] / Н.Р. Рахимова, Р.З. Рахимов // *Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века*. – 2008. – вып. 11. – С. 16–18.

61. Кривенко, П.В. Эффективные пути совершенствования свойств шлакощелочных вяжущих [Текст] / П.В. Кривенко, Ж.В. Скурчинская // *Цемент*. – 1990. – №6. – С. 17–21.

62. Волженский, А.В. Бетоны и изделия из шлаковых и зольных материалов [Текст] / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, Б.Н. Виноградов, К.В. Гладких // – М.: Стройиздат, 1969. – 392 с.

63. Гоц, В.И. Влияние температурного фактора на процессы структурообразования и свойства шлакощелочных бетонов [Текст] / В.И. Гоц // автореферат. дис. ... канд. техн. наук. – Киев, 1983. – 22 с.

64. Пащенко, А.А. Горячее прессование составов на основе шлака с активаторами твердения [Текст] / А.А. Пащенко, В.В. Чистяков, Е.А. Мясникова // *Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции: докл. и тез. докл. 3 Всесоюзн. науч.-практ. конфер.* – Киев: КИСИ, 1989. – Т.1. – С. 158–159.

65. Глуховский, В.Д. Шлакощелочные бетоны на мелкозернистых заполнителях [Текст] / В.Д. Глуховский // Киев: Вища школа. Головное изд-во, 1981. – 224 с.

66. ГОСТ 30515–2013 Цементы. Общие технические условия

67. ГОСТ 31108–2003. Цементы, общестроительного назначения. Общие технические условия.
68. ГОСТ 3476–74. Шлаки доменные и электротермофосфорные гранулированные для производства цементов.
69. Mehta, P. Concrete. Mc. Graw–Hill Professional, 2005. – 659 p.
70. Серсале, Р. Структура и свойства пуццоланов и летучих зол [Текст] / Р. Серсале // 7–й Международный конгресс по химии цемента. –М.: Стройиздат, 1980. – С. 221.
71. Современные методы оптимизации композиционных материалов [Текст] / под редакцией Вознесенского В.А. – Киев: Будивэльник, 1983. –144с.
72. Lukuttsova, N.P. Study of the suspension stability of titanium dioxide of anatase modification for self-purifying fine concrete / N.P Lukuttsova, R.A. Efremochkin, S.N. Golovin // Solid State Phenomena. - 2020. - Т. 299. - С. 157-162.
73. Bentur A. Cement materials – nine millennia and a new century: past, present and future. / A. Bentur // Journ. of materials in civil eng. – 2002. – №1. – pp. 2–22.
74. Лукутцова, Н.П. Фотокаталитически активный самоочищающийся мелкозернистый бетон [Текст] / Н.П. Лукутцова, Р.А. Ефремочкин, О.И. Борсук, С.Н. Головин // Строительные материалы. - 2020. - № 1 -2. - С. 8-16.
75. Takemoto K., Uchikawa H., Ogawa K. Mechanism of the hydration in the system pozzolana –  $C_3S$ // VII International Congression the Chemistry of Cement. – Paris: 1980. – vol.111. – pp.242–247.
76. Ogawa K., Uchikawa H., Takemoto K. The mechanism of the hydration in the system  $C_3S$  – Pozzolana, Cem. Concr. Res. 1980. – pp.683–696.
77. Волженский, А.В. Смешанные портландцемента повторного помола и бетоны на их основе [Текст] / А.В. Волженский, Л.Н. Попов // – М.: Издательство по строительству и архитектуре. – 1961. – 102 с.
78. Малинина, Л. А. Проблемы производства и применения многокомпонентных цементов [Текст] / Л.А. Малинина // Бетон и железобетон. – 1990. – № 2. – С.3–5.
79. Bondarev, V.A. Research of fiberglass polymer concrete switch bars on endurance under cyclic loading / V.A. Bondarev, A.Y. Sychev, A.A. Kosta // Lecture Notes in Civil Engineering. 2021. – Т. 147. – С. 294-301.
80. Устелисов, З.А. Свойства бетонов на основе тонкомолотых многокомпонентных вяжущих [Текст] / З.А. Устелисов, Ж.С. Урлибаев, Ш.У. Уралиева // Бетон и железобетон. 1993. – № 1. – С 9–20.
81. Корнеев, В.И. Исследование начальной стадии гидратации многокомпонентных цементов [Текст] / В.И. Корнеев, А.И. Павлов, М.А. Сорочкин // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 1988. – №8. – С.81–

84.

82. Лесовик, В.С. О развитии научного направления «Наносистемы в строительном материаловедении» [Текст] / В.С. Лесовик, В.В. Строкова // Строительные материалы. – 2006. – №9. – С. 18–22.

83. Жерновский, И.В. О перспективах расширения минерально–сырьевой базы строительной индустрии с точки зрения применения наноразмерного вещества [Текст] / И.В. Жерновский, В.В. Строкова // Технологии бетонов. – 2009. – №11–12. – С. 18

84. Лукутцова, Н.П. Высокопрочный мелкозернистый бетон с мультикомпонентным наноимпрегнагом алюмосиликатного состава / Н.П. Лукутцова, А.А. Пыкин, А.А. Баранова [Текст] // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. - 2018. - №9. - С. 6-14.

85. Лесовик, Р.В. Выбор кремнеземсодержащего компонента композиционных вяжущих веществ [Текст] / Р.В. Лесовик, И.В. Жерновский // Строительные материалы. – 2006. – №8. – С.78–79.

86. Лесовик, Р.В. Влияние различных генетических типов кварца на размолоспособность техногенных песков [Текст] / Р.В. Лесовик, Е.И. Ходыкин, А.П. Гринев, Л.Н. Соловьева // Сб. мат. международного конгресса «Наука и инновации в строительстве SIB–2008» (Воронеж). – 2008. – С.293–298.

87. Урханова, Л. А. Синтезирование активированных бесклинкерных вяжущих на основе природного сырья и отходов промышленности / Л.А. Урханова, А.Ж. Чимитов, Д.М. Пермяков // Энерго и ресурсосберегающие технологии в промышленности строительных материалов Сб. докл. Международная научно – практическая конференция «Качество, безопасность, энерго и ресурсосбережение в промышленности строительных материалов и строительстве на пороге XXI века» Белгород. – Изд–во БелГТАСМ, 2000. – Ч.2. – С.426–430.

88. Ратинов, В.Б. Химия в строительстве [Текст] / В.Б. Ратинов, Ф.М. Иванов // – М.: Стройиздат, 1977. – С.91.

89. Бондарев, Б.А. Влияние фиброармирования на механизм трещинообразования в мелкозернистом бетоне [Текст] / Б.А. Бондарев, Н.Н. Черноусов // В сборнике: БЕЗОПАСНОСТЬ СТРОИТЕЛЬНОГО ФОНДА РОССИИ ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ. Материалы международных академических чтений. – 2019. – С. 7-12.

90. Марданова, Э.И. Высокодисперсные наполненные цементы с использованием глинистых песков [Текст] / Э.И. Марданова // Современные проблемы строительного материаловедения. Шестые академические чтения

РААСН (Иваново). — 2000. — С.333–337.

91. Каримов, И.Ш. Тонкодисперсные минеральные наполнители в составах цементных композиций [Текст] / автореф. дис. ... канд. техн. наук / И.Ш. Каримов. — СПб.: 1996. — 25с.

92. Марданова, Э.И. Многокомпонентные цементы с добавками из местного минерального сырья [Текст] / автореф. дис. ... канд. техн. наук / Э.И. Марданова. — Казань: 1995. — 23 с.

93. Айлер, Р.К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов [Текст] / Р.К. Айлер // Гос. изд-во лит-ры по стр-ву, архитектуре и строительным материалам, 1959. — 182с.

94. Волженский, А.В. Изготовление цементно-песчаных бетонов в закрытых герметичных формах (обзор) [Текст] / А.В. Волженский, Е.Г. Казаков // — М.: Госстрой, 1970. — 44 с.

95. Соминский, Д.С. О механизме твердения тонкоизмельченного известково-песчаного вяжущего без гидротермальной обработки [Текст] / Д.С. Соминский, Г.Г. Корниенко, В.В. Комонова, Г.С. Ходаков // Научн. сообщ. ВНИИ-ТИСМ. —1957. — №28.

96. Кузнецова, Т.В. Физическая химия вяжущих материалов [Текст] / Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшов, В.В. Тимашев // — М.: Высшая школа, 1989. — 384с.

97. Тимашев, В.В. Избранные труды. Синтез и гидратация вяжущих материалов [Текст] / В.В. Тимашев // — М.: Наука, 1986. — 424 с.

98. Будников, П.П. Исследование кинетики гидратации минералов портландцементного клинкера при гидротермальной обработке [Текст] / П.П. Будников, С.М. Рояк, Ю.С. Малинин, М.М. Маянц // ДАН СССР. — 1963. — Т.148. —Вып. 1. — 190 с.

99. Использование отходов в цементной промышленности [Текст] // Труды НИИ цемента. — М.: 1982. — Вып. 69. —143с.

100. Болдырев, А.С. К итогам VII Международного конгресса по химии цемента [Текст] / А.С. Болдырев // Цемент. — 1980. —№12. — С.1–3.

101. Кузнецова, Т.В. IX Международный Конгресс по химии цемента [Текст] / Т.В. Кузнецова // Цемент. — 1993. — №2. — С.4–7.

102. Рояк, С.М. Специальные цементы [Текст] / С.М. Рояк, Г.С. Рояк // Цемент. — 1974. — № 9. — С.31–36.

103. Значко-Яворский, И.Л. Очерки истории вяжущих веществ от древнейших времен до середины XIX века [Текст] / И. Л. Значко-Яворский // АН СССР. — 1963. — 500 с.

104. Каприелов, С.С. Свойства бетонов с добавкой ультрадисперсных отходов ферросплавного производства Тр. НИИЖБа [Текст] / С.С. Каприелов,

Н.Ю. Похлебкина, В.В. Пирожников // Химические добавки для бетонов. – М.: 1987. – С.126–133.

105. Рамачандран, В.С. Добавки в бетон [Текст] / В.С. Рамачандран, Р.Ф.Фельдман, М. Коллепарди // Под ред. В.С. Рамачандрана. – М.: Стройиздат, 1988. – С.168–184.

106. Власов, В.К. Закономерности оптимизации состава бетона с дисперсными минеральными добавками [Текст] /В.К. Власов // Бетон и железобетон. – 1993. – №4. – С. 10–12.

107. Salamanova M. Sh., Bataev D. K–S., Khadisov V. Kh., Abukhanov A. Z. Application of man–induced raw material resources as a way to solve ecological problems // ETSaP–2019 «Углеводороды и минералы: извлечение, транспортировка, хранение и обработка» в серии IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. – V.663. – №1. – P.1–8. doi:10.1088/1757–899X/663/1/012047.

108. 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.

109. Строкова, В.В. Экспресс – метод определения активности кремнеземного сырья для получения, гранулированного наноструктурирующего заполнителя [Текст] / В.В. Строкова, И.В. Жерновский, А.В. Максаков // Строительные материалы. – 2013. – № 1. – С. 38–39.

110. Саламанова, М.Ш. Системный анализ как объектов управления формированием свойств многокомпонентных цементных систем [Текст] / М.Ш. Саламанова, А.Х. Аласханов, А.З. Абуханов и др. // Научный журнал Вестник КНИИ РАН. – №3(3). – 2020. – С. 54 – 60.

111. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость (пер. с англ.) [Текст] / С. Грег, К. Синг // – М.: Мир. – 1970. – 407 с.

112 Гашимов, Ф.А. Продукты уплотнения в процессе превращения этилена на высококремнеземном цеолитном катализаторе [Текст] /Ф.А. Гашимов // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т.82. – №5. – С.850–855.

113. Саламанова, М.Ш. Способы оценки степени эффективности минеральных порошков при получении многокомпонентных вяжущих систем [Текст] / М.Ш. Саламанова, Т.С.–А. Муртазаева, З.Ш. Гацаев и др. // Научный журнал Вестник КНИИ РАН. – №3(3). – 2020. – С. 46 – 54.

114. Бондарев, Б.А. Моделирование диаграммы деформирования изгибаемого шлакобетонного элемента [Текст] / Б.А. Бондарев, Н.Н. Черноусов, В.А. Стурова // В сборнике: Современные строительные

материалы и технологии. Сборник научных статей III Международной конференции. Под редакцией М.А. Дмитриевой. Калининград, 2021. С. 127-138.

115. Пономарев, А.Н. Композиция для получения строительных материалов [Текст] / А.Н. Пономарев, М.Н. Ваучский, В.А. Никитин, И.Д. Захаров, В.К. Прокофьев, Ю.В. Добрица, В.А. Заренков, А.Ф. Шнитковский // Патент РФ на изобретение №2233254, заявл. 26.10.2000, опубл. 27.07.2004; заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество «Астрин–Холдинг» (RU), Научно–исследовательский центр Центрального научно–исследовательского института Министерства обороны РФ (RU).

116. Гольдштейн, Л.Я. Использование топливных зол и шлаков при производстве цемента [Текст] / Л.Я. Гольдштейн, Н.П. Штейерт // – Л.: Стройиздат, 1977. – 147 с.

117. Oporczy, L. Kohosalak mechanical akti–valasa fmmorlesse/ L. Oporczy // Epitoanyag. – 1990. – №3. – pp. 81–84.

118. Ольгинский, А.Г. Пылеватые минеральные добавки к цементным бетонам [Текст] / А.Г. Ольгинский // Строительные материалы и конструкции. – 1990. – №3. – С. 18.

119. Федин, Г.П. Исследование технологии бетона, содержащего ваграночный шлак и отработанную формовочную смесь [Текст] / Г.П. Федин, Г.Ф. Тарасов // Строительные материалы. – 1996. – №8. – С.28–29.

120. Мчедлов–Петросян, О.П. Особенности технологии бетона и управляемого структурообразования [Текст] / О.П. Мчедлов–Петросян // Физико–химические основы технологии бетона. – М.: 1977. – С.220–226.

121. Батраков, В.Г. Оценка ультрадисперсных отходов металлургических производств как добавок в бетон [Текст] / В.Г. Батраков, С.С. Каприелов, Ф.М. Иванов, А.В. Шейнфельд // Бетон и железобетон. – 1990. – №12. – С. 15–17.

122. Шестоперов, С.В. Исследование свойств цементов с различными кривыми распределения зернового состава и технологии их получения [Текст] / С.В. Шестоперов // – М: МАДИ. – 1966. – 180с.

123. Гончарова, М.А. Водонепроницаемость и долговечность бетонов на основе строительных отходов [Текст] / М.А. Гончарова, Х.Г.Х.Аль-Суррайви // В сборнике: Современные проблемы материаловедения. Сборник научных трудов II Всероссийской (национальной) научно-практической конференции, посвященной 65-летию ЛГТУ. Липецк, 2021. – С. 362-366.

124. Гончарова, М.А. Синтез композитов на основе местного сырья при воздействии агрессивной среды [Текст] / М.А. Гончарова, Х.Г.Х.Аль-Суррайви, А.Г.Заева // Строительные материалы. 2021. – № 5. – С. 69-74.



125. Урханова, Л.А. Разработка технологии производства арболита с модифицирующими добавками [Текст] / Л.А. Урханова, Е.В. Доржиева, Е.В. Гончикова, Д.В. Добрынин и др. // В сборнике: Актуальные вопросы строительного материаловедения. материалы всероссийской научно-практической конференции. Улан-Удэ, 2021. С. 170-174.

126. Завадский, В.Ф. Исследование активности, степени белизны и водоудерживающей способности доменного гранулированного шлака [Текст] / В.Ф. Завадский, С.А. Панов // Изв. ВУЗов. Строительство. – 2002. – №10. – С.59–64.

127. А.с. 1744078 СССР, С04В 28/08. Сырьевая смесь для приготовления шлакоблоков [Текст] / В.А. Белецкая, В.С. Лесовик, Е.А. Черноморцева // – опубл. 1989.

128. Urkhanova, L.A. Mechanical and electrical properties of concrete modified by carbon nanoparticles / L.A. Urkhanova, S.L. Buyantuev, A.A. Urkhanova, S.A. Lkhasaranov, G.R. Ardashova, R.S. Fediuk, A.P. Svintsov, I. A. Ivanov // Magazine of Civil Engineering. - 2019. - № 8 (92). - С. 163-172.

129. Калашников, В.И. Глиношлаковые строительные материалы [Текст] / В.И. Калашников, В.Ю. Нестеров, В.Л. Хвастунов // – Пенза: ПГУАС, 2000. – 207 с.

130. Юдина, Л.В. Металлургические и топливные шлаки в строительстве [Текст] / Л.В. Юдина, А.В. Юдин // – М.: Изд-во АСВ, 1995. – 160с.

131. А.с. 658099 СССР. Вяжущее [Текст] / Б.С. Баталии, Ю.П. Ржаницын // – опубл. 25.04.1979, Бюл. №15.

132. А.с. 863352 СССР. Вяжущее [Текст] / А.Н. Ефремов, В.Б. Лукьянов // –опубл. 15.09.1981, Бюл. №34.

133. Иващенко, Ю.Г. Исследование зависимости прочностных характеристик жидкостекольных композиций от некоторых энергетических показателей наполнителя [Текст] / Ю.Г. Иващенко, А.А. Сурнин // Тез. докл. науч.-техн. конф. «Совершенствование строительных конструкций, архитектурных решений, технологий и организации строительства» (Саратов) – 1995. – С.28–33.

134. Пат. 2232139 Российская Федерация. Декоративный шлаковый цемент [Текст] / В.С. Фельдман, С.А. Панов, В.Ф. Панова, И.В. Камбалина // – опубл. 26.12.2002.

135. Шарова, В.В. Бетоны на основе древесного заполнителя и шлакозолощелочных вяжущих с использованием углеродсодержащего жидкого стекла [Текст] /автор. дис. ... канд. техн. наук/ В.В. Шарова // – Братск, 1996. – 25с.

136. Шарова, В.В. Зола–унос от сжигания Ирша–Бородинских углей и микрокремнезем как сырье для производства строительных материалов [Текст] / В.В. Шарова и др. // Изв. ВУЗов. Строительство. – 1999. – №4. – С.55–59.
137. Кудяков, А.И. Структурообразование бесцементных вяжущих в композициях с древесным наполнителем [Текст] / А.И. Кудяков // Изв. ВУЗов. Строительство. – 1996. – №8. – С.65–69.
138. Пашков, И.А. Бетоны на цементах с золомикрокремнеземистым наполнителем [Текст] / И.А. Пашков, О.Л. Дворкин // Изв. ВУЗов. Строительство. – 1995. – №2. – С.60–65.
139. Батраков, В.Г. Модифицированные бетоны [Текст] / В.Г. Батраков // – М.: АСВ, 1998. – 701с.
140. А.с. 1495321 СССР, С 04В 7/00. Вяжущее [Текст] / К.В. Петриченко и др // – опубл. 1987.
141. А.с. 1733413 СССР, С 04В 7/00. Вяжущее [Текст] / В.Н. Ярмаковский и др // – опубл. 1990.
142. Parker, D. G. Concrete Society / D. G. Parker // Current Practice Sheet. 1985. – №104. – С.12–18.
143. Комохов, П.Г. О бетоне 21 века [Текст] / П.Г. Комохов // Современные проблемы строительного материаловедения. Седьмые академические чтения РААСН (Белгород) – 2001. – С.243–249.
144. Stanton, T.E. Expansion of concrete through reaction between cement and aggregate / T.E. Stanton // Proc.Amer.Soc.Eng. – 66 (1940). – pp.1781–1811.
145. Дмитриев, А.М. Теоретические и экономические основы технологии многокомпонентных цементов [Текст] / А.М. Дмитриев, В.В. Тимашев // Цемент. – 1981. – №10. – С.1–3.
146. Smolczyk, H.G. / H.G. Smolczyk // 7–th Intern. Congress of the Chem. of Cement, vol.I. – Theme III, III – 1/3, Paris. – 1980.
147. Krivenko, P.V. Comparative study of alkali–aggregate reaction in the OPC and alkaline OPC concrete / P.V. Krivenko, A.G. Gelevera, E.S. Kavalerova // 16. International Bausrofftagung, Tagungsbericht (Weimar) – 2006. – P.2–0389 – 0398.
148. А.с. 581111 СССР, С 04 В 7/14. Шлакощелочное вяжущее [Текст] / В.А. Пьячев, Г.Е. Пьячева // – опубл. 1975.
149. А.с. 835982 СССР, С04В 7/153. Вяжущее [Текст] / Л.П. Короленко, П.И. Павелько, А.И. Миняйло // – опубл. 07.06.81, Бюл. №21.
150. А.с. 1615161 СССР, С04В 7/153. Шлакощелочное вяжущее [Текст] / В.А. Королев и др // –опубл. 23.12.90, Бюл. №47.
151. Хвастунов, В.Л. Экспериментально–теоретические основы

получения композиционных вяжущих и строительных материалов из шлаков и высокодисперсных пород [Текст] / : автореф. дис. ... докт. техн. наук / В.Л. Хвастунов // — Пенза, 2005. – 48с.

152. Дворкин, Л.И. Цементные бетоны с минеральными наполнителями [Текст] / Л.И. Дворкин, В.И. Соломатов, В.Н. Выровой, С.М. Чудновский // Под ред. Л.И. Дворкина. – К.: Будивэльнык, 1991. – 136с.

153. А.с. 833668 СССР. Вяжущее [Текст] / А.З. Берлянт, В.Д. Глуховский, Л.Ю. Письменная // – опубл.30.05.1981, Бюл. №20.

154. А.с. 446480 СССР. Вяжущее [Текст] / И.А. Пашков, А.Н. Ефремов // – опубл. 15.11.1979, Бюл. №42.

155. А.с. 452549 СССР. Вяжущее [Текст] / Н.М. Анисимов, Г.В. Лыженкова, В.Н. Логачев // – опубл. 05.12.1974, Бюл. №45.

156. Массаца, Ф. Химия пуццолановых и смешанных цементов [Текст] / Ф. Массаца // Труды VI Международного конгресса по химии цемента. Т.III. – М.: Стройиздат, 1976.

157. Кузнецова, Т.В. Активные минеральные добавки и их применение [Текст] / Т.В. Кузнецова, З.Б. Энтин, Б.С. Альбац // Цемент. – 1981. – №10. – С.6–8.

158. Smolezyk, H.G. Structure et caracterisation des Zaitiers / H.G. Smolezyk // 7-е Congrès International de la Chimie des Ciments. III-1 / 3 – III-1/16. Paris, 1980.

159. Дворкин, Л.И. Строительные материалы из отходов промышленности [Текст] / : Учеб. пособие / Л.И. Дворкин, И.А. Пашко // – К.: Выща школа, 1989. – 208с.

160. Иванов, И.А. Улучшение некоторых свойств цементов добавкой золы каменноугольного топлива [Текст] / И.А. Иванов, Э.И. Волосатова // Известия ВУЗов. Строительство и архитектура. – 1965. – №7. – С.76–83.

161. Salamanova M.Sh., Murtazaeva T.S–A., Saidumov M.S., Alaskhanov A.Kh., Ismailova Z.Kh. Water-Reducing and Plasticizing Additives for Highly Mobile Concrete Mixtures // Proceedings of the International Symposium "Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research" dedicated to the 85th anniversary of H.I. Ibragimov (ISEES 2019). Atlantis Highlights in Material Sciences and Technology (AHMST). April 2019. Vol.1. – pp.491–495.

162. Кокубу, М. Цементы с добавкой золы–уноса. Основной доклад [Текст] / М. Кокубу, Д. Ямада // В кн. Шестой международный конгресс по химии цемента. Труды. В 3-х т. под общ. ред. А.С. Болдырева. Т.3. Цементы и их свойства. – М.: Стройиздат, 1976. – С.83–94.

163. Киряева, Э.Е. Некоторые свойства шлакозолопортландцементов [Текст] / Э.Е. Киряева, А.А. Баталина, В.Д. Можевитина // В кн. Пути

получения малоэнергоемких цементов. Тр. института НИИЦементов. – 1983. – вып.75.

164. Рябопашко, Ю.И. Опыт применения высокомарочного бетона с присадкой золы–уноса [Текст] / Ю.И. Рябопашко, В.Ф. Ваславский, А.Г. Ольгинский // Бетон и железобетон. — 1974. – №5. – С. 12–13.

165. Луханина, Т.М. Суперморозостойкий и водостойкий мелкозернистый шлакозолобетон для кровельных конструкций [Текст] / Т.М. Луханина // Современные проблемы строительного материаловедения. Седьмые академические чтения РААСН (Белгород) – 2001. – С.321–322.

166. Волженский, А.В. Смешанные портландцементы повторного помола и бетоны на их основе [Текст] / А.В. Волженский, Л.Н. Попов // – М.: Госстройиздат, 1961. – 106с.

167. Стольников, В.В. Бетоны с добавкой золы уноса [Текст] / В.В. Стольников, В.А. Фоминых // В кн.: Комплексное использование золы и шлаков тепловых электростанций в народном хозяйстве. Труды координационных совещаний по гидротехнике. – Л.: Энергия, 1971. – вып.67. – С. 153–161.

168. Стольников, В.В. Исследование цементов и бетонов с высокими дозировками золы–уноса [Текст] / В.В. Стольников, В.А. Фоминых // В кн.: Комплексное использование золы и шлаков тепловых электростанций в народном хозяйстве. Труды координационных совещаний по гидротехнике. – Л.: Энергия, 1971. – вып.67. – С.248–249.

169. Дворкин, Л.И. Использование золы–унос ТЭС для приготовления бетонов и растворов при строительстве АЭС [Текст] / Л.И. Дворкин, И.Г. Пресман // – М.: 1987. – 52с.

170. Горчаков, Г.И. Использование золы гидроудаления в бетоне [Текст] / Г.И. Горчаков, Э.Г. Мурадов, Н.А. Сканава // Бетон и железобетон. – 1976. – №9. – С.14–16.

171. Рябова, А.Г. Шлакощелочные вяжущие и бетоны на основе зол, шлаков и золошлаковых смесей тепловых электростанций [Текст] /: автореф. дис. ...докт. техн. наук / А.Г. Рябова // – Киев: 1989. – 17с.

172. Стольников, В.В. Зола–унос тепловых электростанций как добавка к цементу и бетону [Текст] /В.В. Стольников, В.В. Кинд // Строительные материалы. – 1961. – №11. – С.31–32.

173. Волженский, А.В. Влияние несгоревшего топлива на морозостойкость песчаных бетонов с добавкой золы [Текст] / А.В. Волженский, Л.Б. Гольденберг, Г.Ф. Воевода // Бетон и железобетон, 1977. – №5. – С.29–30.

174. Мурадов, Э.Г. Повышение долговечности бетонов,

изготавливаемых с добавкой золы ТЭС [Текст] / Э.Г. Мурадов, С.Ф. Притула, Н.А. Сканава, Р.М. Суйкова // В кн.: Повышение качества и технико-экономической эффективности строительных материалов: Сб. тр. МИСИ им. В.В. Куйбышева. – 1977. – №141. – С.134–163.

175. Кокубу, И.М. Зола и зольные цементы [Текст] / И.М. Кокубу // Пятый междунар. конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1973. – С.405–416.

176. Дворкин, Л.И. Золощелочные вяжущие [Текст] / Л.И. Дворкин // Цемент. – 1991. – №5. – С.57–60.

177. Карнаухов, Ю.П. Вяжущее на основе отвалной золошлаковой смеси и жидкого стекла из микрокремнезема [Текст] / Ю.П. Карнаухов, В.В. Шарова, Е.Н. Подвольская // Строительные материалы. – 1998. – №5. – С. 12–13.

178. Baert, G. Mechanical and thermal behaviour of alkali-activated high volume fly ash concrete / G. Baert, N. De Belie, J. Kratky, A. Ivens, I. Van Driessche, G. De Schutter // Non-Traditional Cement & Concrete III. Proceedings of the International Symposium(Brno) – 2008. – pp.57–66.

179. Palomo, A. Alkali activated fly ashes. A cement for the future / A. Palomo, M.W. Grutzeck, M.T. Blanco // Cement and Concrete Research. 1999. – №29. – pp.1323–1329.

180. Shi, C. Early microstructure development of activated lime-fly ash paste / C. Shi // Cement and Concrete Research. – 1996. – №26(9). – pp.1351–1359.

181. Bakharev, T. Geopolimeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing / T. Baldiarev // Cement and Concrete Research. – 2005. – №35. – pp.1224–1232.

182. Малышкин, В.И. Комплексное использование отходов Абаканской ТЭЦ [Текст] / В.И. Малышкин // Современные проблемы строительного материаловедения. Седьмые академические чтения РААСН (Белгород). – 2001. – С.350–352.

183. Соломатов, В.И. Микроструктура бетона как композиционного материала [Текст] / В.И. Соломатов, В.Н. Выровой // Межвузовский сборник научных трудов «Повышение долговечности бетона». – М.: Изд-во Московского ин-та инженеров железнодорожного транспорта. – 1986. – №78. – С.47–54.

184. Martschuk V. Untersuchungen zum Frost-Tausalz-Widerstand von Mochleistungsbetonen / V. Martschuk, T. Stark //Thesis: Wiss. Z. Bauhaus –Univ. Weimar. – 1998. – V.44. – №1–2. – pp.92–103.

185. Zelic I. Efficiency of silica Fume in Concrete / I. Zelic, D. Rusic, R. Krstulovic // Ibausil: Bauhaus – Univ.Weimar. – 2000. – №2. – pp.659–668.

186. Duval R. Influence of silica fume, on the workability and the compressive strength of high-performance concretes/ R. Duval, E.H. Kadri // *Cem. and Concr. Res.* – 1998. – V.28. – №4. – pp.533–547.
187. Баженов, Ю.М. Бетоны повышенной долговечности [Текст] / Ю.М. Баженов // *Строительные материалы.* – 1999. – № 7/8. – С. 21–22.
188. Айлер, Р. Химия кремнезема [Текст] / Р. Айлер // пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 1127 с.
189. Киселев, В.Ф. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков [Текст] / В.Ф. Киселев, О.В. Крылов // – М.: Наука, 1987. – 256 с.
190. Щукин, В.Д. Коллоидная химия [Текст] / В.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.Н. Амелина // – М.: Изд-во Моск. университета, 1982. – 348 с.
191. Киселев, А.В. К вопросу о строении геля кремниевой кислоты [Текст] / А.В. Киселев // *Коллоидный журнал.* – 1936. – Т.2. – №1. – С. 17–25.
192. Айлер, Р.К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов [Текст] / Р.К. Айлер // пер. с англ. – М.: Госхимиздат, 1959. – 288 с.
193. Snyder L.R. Principles of Adsorption chromatography. – Dekker, New York: –1968. – 156 p.
194. Оккерс, К. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов [Текст] / К. Оккерс // пер. с англ. / Под ред. Лингсена Б.Г. – М.: Мир, 1973. – 653 с.
195. Киселев, В.Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках [Текст] / В.Ф. Киселев // – М.: Наука, 1970. – 400 с.
196. Голованова, Г.Ф. Природа протоно-донорных центров на поверхности окислов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [Текст] / Г.Ф. Голованова, В.И. Квливидзе, В.Ф. Киселев // *Связанная вода в дисперсных системах.* – М.: МГУ, 1977. – Вып.4. – С. 178–208.
197. Высоцкий, З.З. Изоэлектрическое состояние дисперсных кремнеземов и обмен ионов на них в кислых растворах [Текст] / З.З. Высоцкий, Д.Н. Стражеско // *Адсорбция и адсорбенты.* – Киев: Наукова думка. – 1972. – Вып. 1. – С. 36–46.
198. Стрелко, В.В. Сорбция ионов переходных и редкоземельных элементов кальциевой формой силикагеля [Текст] / В.В. Стрелко, Д.Н. Стражеско, Н.И. Соломченко // *ДАН СССР.* – 1969. – Т. 186. – №6. – С. 1362–1364.
199. Рубаник, С.К. Исследование избирательной адсорбции катионов I, II и III групп периодической системы на различных ионообменных формах силикагеля [Текст] / С.К. Рубаник, А.А. Баран, Д.Н. Стражеско, В.В. Стрелко // *Теор. и эксперим. химия.* – 1969. – Т.5. – №3. – С. 361–366.

200. Кириченко, Л.Ф. Обмен катионов на силикагелях, полученных в присутствии ионов алюминия [Текст] / Л.Ф. Кириченко, Д.Н. Стражеско, Г.Ф. Янковская // Укр. хим. журнал. – 1965. – Т.31. – №2. – С. 160–165.
201. Душина, А.П. Силикагель – неорганический катионит [Текст] / А.П. Душина, В.Б. Алесковский // –Л.: Госхимиздат, 1968. – 90 с.
202. Джаффе Г. Кратные связи с участием 3d – орбит [Текст] / Г. Джаффе // Успехи химии, 1957. – Т.26. – №9. – С. 1060–1068.
203. Чуйко, А.А. О механизме адсорбции воды и метанола поверхностью кремнезема [Текст] / А.А. Чуйко, В.А. Соболев, В.А. Тертых // Укр. хим. журнал. – 1972. – Т.38. – №2. – С. 774 – 779.
204. Malygin A.A., Malkov A.A., Dubrovenskii S.D. Adsorption on New and Modified Juorgenic Sorbents // Studies in Surface Science and Catalisis. 1996. –V.99. – pp. 213–236.
205. Fripiat J.J., Leonard A., Uytterhoeven J.B. // J. Phys. Chem. – 1965. V.69. – p. 3274.
206. Блинов, Л.М. Исследование молекулярной ориентации в последовательности ленгмюровских слоев [Текст] / Л.М. Блинов, Л.В. Михнев, С.Г. Юдин // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1984. – №10. – С. 45–48.
207. Сватовская, Л.Б. Активированное твердение цементов [Текст] / Л.Б. Сватовская, М.М. Сычѳв // – Л.: Стройиздат, 1983. – 160 с.
208. Low M.J.D., Mark H. Reactive silica Sorption of acetylene, propyne and alien // J. Res. Inst. Catal. – HorraidoUniv. – 1977. – V.25. – №1. – p. 1–15.
209. Киселев, А.В. Инфракрасные спектры поверхностных соединений [Текст] / А.В. Киселев, В.И. Лыгин // – М: Наука, 1972. – 459 с.
210. Волков, А.В. Спектроскопическое исследование водородной связи на поверхности кремнезема и формирование стеклообразной матрицы [Текст] / А.В. Волков, В.И. Лыгин, Т.И. Титова, К.Л. Щепалин // Тезисы II Всес. симпозиума по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. 1974. – Волгоград, – 1974. – С. 79–80.
211. Wintruff W., Herrling R., Fellen H. EPR – spectroscopic studies of oxugen adsorption by plasma – activated SiO<sub>2</sub> surfaces // Chem. Lett. – 1976. – V.38 – №3. – pp. 524–527.
212. Васильев, Н.Г. Поверхностные гидроксильные группы слоистых силикатов и их термическая устойчивость [Текст] / Н.Г. Васильев, Ф.Д. Овчаренко, Л.В. Головки // ДАН СССР. – 1974. – Т.217. – №4. – С. 830–832.
213. Овчаренко, Ф.Д. Ионообменные центры природных дисперсных материалов [Текст] / Ф.Д. Овчаренко, Л.В. Головки, Н.Г. Васильев // Теория и практика сорбционных процессов. – 1978. – №2. – С. 62–67.



214. Рубаник, С.К. Исследование избирательной адсорбции катионов I, II, и III групп периодической системы на различных ионообменных формах силикагеля [Текст] / С.К. Рубаник, А.Л. Баран, Д.Н. Стражеско, В.В. Стрелко // Теор. и эксперимент, химия. – 1969. – Т.5. – №3. – С. 361–366.

215. Стражеско, Д.Н. Обмен ионов и природа обменных центров на поверхности дисперсных кремнезёмов [Текст] / Д.Н. Стражеско // Неорганические ионообменные материалы. – Л.: ЛГУ, 1974, – №1. – С. 192–204.

216. Арипов, Э.А. Химическая мелиорация подвижных песков [Текст] / Э.А. Арипов, Б.Н. Нурыев, М.А. Аразмурадов // – Ашхабад: Ёлым. – 1983. – 261 с.

217. Арипов, Э.А. Влияние де- и регидратации на кислотно–основные свойства поверхности частиц подвижного песка [Текст] / Э.А. Арипов, Э.Ш. Аблеев, Р.А. Лем // Узб. хим. ж., 1987. – №6. – С. 33–36.

218. Будников, П.П. Гранулированные доменные шлаки и шлаковые цементы [Текст] / П.П. Будников, И.Л. Значко–Яворский // – Москва, 1953. – 54 с.

219. Kuhl H. Zement–Chemie / H. Kuhl // Verlag Technik. – Berlin, 1958. – Band III. – pp. 1025–1030.

220. Орлов, Е.И. Шлаковый бесклинкерный цемент по способу Украинского института силикатов [Текст] / Е.И. Орлов, В.А. Терещенко, А.С. Френкель // В кн.: Новые шлаковые цементы и их применение в строительстве. – Л.: 1961. – С. 55–57.

221. Орлов, Ю.И. Регулирование строительно–технических свойств цементного камня на основе шлакощелочного вяжущего [Текст] / Ю.И. Орлов, Г.М. Полозов // Цемент, 1996. – №5/6 – С. 36–39.

222. Purdon, A.O. The action of alkalis on blast furnace slag / A.O. Purdon // Journal of the Society of Chemical Industry V. 59 September. – 1940. – pp.35–37.

223. Кривенко, П.В. Долговечность шлакощелочного бетона [Текст] / П.В. Кривенко, Е.К. Пушкарева // – Киев: Изд. «Будівельник», 1993. – 224 с.

224. Кривенко, П.В. Физико–химические основы долговечности шлакощелочного камня [Текст] / П.В. Кривенко // Цемент. – 1990. – №11. – С. 2–4.

225. Макарова, Н.Е. Прогнозирование свойств и изучение наполненных цементных композитов с позиции синергетики [Текст] / Н.Е. Макарова, В.И. Соломатов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2000. – №6. – С.28–29.

226. Иванов, Н.К. Структурообразование в системах на основе жидкого стекла и опаловых пород [Текст] / Н.К. Иванов, С.С. Радаев, С.М. Шорохов //

Строительные материалы. – 1998. – № 8. – С. 24–25.

227. А. с. № 1557902. Способ получения растворимого силиката натрия [Текст] / Н.К. Иванов, Л.С. Ведерников, Х.Х. Абдулова, И.И. Нестеров // – 1989.

228. Иванов, Н.К. Вяжущие свойства композиций на основе щелочных силикатов [Текст] / Н.К. Иванов, Н.Н. Зыкова, К.С. Иванов, А.В. Тарасов // Изв. вузов. Строительство. – 2003. – № 11. – С. 36 – 40.

229. Тарасова, А.П. Жаростойкие вяжущие на жидком стекле и бетоны на их основе [Текст] / А.П. Тарасова // – М. Стройпат, 1982. – 133 с.

230. Корнсев, В.И. Растворимое и жидкое стекло [Текст] / В.И. Корнсев, В.В. Данилов // – СПб.: Стройиздат, 1996. – 216с.

231. Карнаухов, Ю.П. Жидкое стекло из отходов кремниевого производства для шлакощелочных и золощелочных вяжущих [Текст] / Ю.П. Карнаухов, В.В. Шарова // Строительные материалы. – 1994. – №11. – С.14–15.

232. Карнаухов, Ю.П. Особенности формирования структуры и свойств шлакощелочных вяжущих на жидком стекле из микрокремнезема [Текст] / Ю.П. Карнаухов, В.В. Шарова, Е.Н. Подвольская // Строительные материалы. – 1995. – №9. – С.43–45.

233. Везенцев, А.И. Возможности применения жидкого стекла, изготовленного по новой энергосберегающей технологии [Текст] / А.И. Везенцев, Е.Е. Коломыщев, П.В. Беседин, А.А. Везенцев // Строительные материалы. – 1994. – №10. – С.11–13.

234. Дрозд, А.П. Структурообразование и свойства высоконаполненных силикатоплимерных композиций [Текст] / А.П. Дрозд // автореф. ... канд. техн. наук. – Днепропетровск, 1988. – 16с.

235. Енджиевский, С.Л. Ячеистый бетон на основе вяжущего из техногенных стекол [Текст] / С.Л. Енджиевский, Ю.П. Горлов, Г.В. Капитонов // Строительные материалы. – 1992. – №4. – С.15–16.

236. Горлов, Ю.П. Жаростойкие бетоны на основе композиций из природных и техногенных стекол [Текст] / Ю.П. Горлов, А.П. Маркин, М.И. Зойфман, Б.Д. Тотурбиев // – М.: Стройпздат, 1986. – 144 с.

237. Кривенко, П. В. Жаростойкий газобетон на основе щелочного алюмосиликатного связующего [Текст] / П.В. Кривенко, Г.Ю. Ковальчук // Строительные материалы. – 2001. – №7. – С. 44–46.

238. Соколович, В.Е. Экспресс–метод определения модуля раствора силиката натрия [Текст] / В.Е. Соколович // Стекло и керамика–1963. – № 9. – С.13 – 14.

239. Жилин, А.И. Растворимое стекло, его свойства, получение и

применение. [Текст] / А.И. Жилин // – Свердловск, 1939. – 118 с.

240. Жилин, А.И. Растворимое стекло [Текст] / А.И. Жилин // – Свердловск, 1933. – 156 с.

241. Глуховского, В.Д. Шлакощелочные бетоны на мелкозернистых заполнителях [Текст] / В.Д. Глуховского // – Киев. «Вища школа», 1981. – 221с.

242. Рекомендации по изготовлению шлакощелочных бетонов и изделий на их основе. – М.: НИИЖБ Госстроя СССР, 1986. – 55с.

243. ДСТУ Б В.2.7–24–95 «Строительные материалы. Вяжущее шлакощелочное. Технические условия»

244. ГОСТ 10178–85 Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия

245. Pat. US 4509985 A Early high–strength mineral polymer // Davidovits J., Sawyer J. L. Publication date: 9.4.1985.

246. Davidovits, J. Geopolymers and geopolymeric materials // Journal of Thermal Analysis, 1989. – Vol. 35. – pp. 429–441.

247. Davidovits, J. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials // Journal of Materials Education. 1994. – Vol. 16 (2,3). – pp. 91–138.

248. Davidovits, J. Global Warming Impact on the Cement and Aggregates Industry / 5th International Global Warming Conference, San Francisco, World Resource Review. 1994. – Vol.6 (2). – pp. 263–278.

249. Davidovits, J. High–Alkali Cements for 21st Century Concretes // Concrete Technology, Past, Present and Future: proceedings of Symposium. 1994. – pp. 383–397.

250. Davidovits, J. Milestones in geopolymers // Concrete International. 1994. Vol. 16. – No12. – pp. 53–58.

251. Davidovits, J. Mineral Polymers and Methods of Making Them / United States Patent: 4,349,386. USA, 1982.

252. Davidovits, J. Geopolymeric cement based on fly ash and harmless to use / J. Davidovits, R. Davidovits, M. Davidovits // United States Patent: US 8,202,362 B2. USA, 2012.

253. Dombrowski, K. The Influence of Calcium Content on the Structure and Thermal Performance of Fly Ash Based Geopolymers / K. Dombrowski, A. Buchwald, M. Weil // Journal of Materials Science, V. 42. – No. 9. – 2007. – pp. 3033–3043.

254. Fernandez–Jimenez, A. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator / A. Fernandez–Jimenez, A. Palomo // Cement and Concrete Research. 2005. – No 35. – pp. 1984– 1992.

255. Hardjito, D. Properties of geopolymer concrete with fly ash source material: effect of mixture composition / D. Hardjito, S. Wallah, D. Sumajouw, B.

Rangan // In: Seventh CANMET/ACI international conference on recent advances in concrete technology, Las Vegas, USA; 2002.

256. Alonso, S. Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio / S. Alonso, A. Palomo // *Materials Letters*. – 2001. – №47(1–2). – pp.55–62.

257. Alonso, S. Geopolymerisation of Kaolinitic Alumino–Silicate Oxide in Presence of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . MAS–NMR Studies / S. Alonso, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz // *Geopolymer 99: Proceedings of international conference*. – Saint–Quentin, France, 1999. – pp. 81–82.

258. Davidovits, J. *Geopolymer chemistry and applications*. 3rd edition. – France, Saint–Quentin: Institute Geopolymer, 2011. – 614 p.

259. Глуховский, В.Д. Грунтосиликатные бетоны для гидротехнического и водохозяйственного строительства [Текст] / В.Д. Глуховский, и др // –Гидротехническое строительство – 1967. – № 2. – С.14–16.

260. Гончар, В.И. Исследование прочностных и деформативных свойств шлакощелочных бетонов и конструкций на растворимом стекле с использованием отходов горнорудной промышленности [Текст] // автореф. дис. ... канд. техн. наук. В.И. Гончар. – Киев: 1979. –14с.

261. Константинов, В.В. Высокопрочные быстротвердеющие шлакосиликатные бетоны для сборных железобетонных конструкций [Текст] / В.В. Константинов, Г.Т. Пужанов // – Бетон и железобетон. – 1960. – № 10. – С.33–35.

262. Уткин, В.И. Бетоны на основе стеклошлакового вяжущего [Текст] / В.И. Уткин // – Известия Молдавского филиала АН СССР, 1961. – № 6(84). – С. 84–91.

263. Новиков, Ю.М. Некоторые результаты по изучению деформативности высокопрочных шлакосиликатных бетонов [Текст] / Ю.М. Новиков // – В сб. трудов НИИСМ, 1964. – т.6(8). – С. 93–103.

264. Пахомов, В.А. Экспериментальные исследования физико–механических свойств грунтосиликатного бетона при кратковременных нагрузках [Текст] / В.А. Пахомов // – В сб. трудов Кишневского политехнического института, 1965. – вып.4. – С.3–14.

265. Ильенко, В.М. Исследование шлакощелочного вяжущего и шлакосиликатных бетонов на базе Криворожских гранулированных шлаков с целью использования для крепи горных выработок в условиях Кривбасса [Текст] / автореф.дис. ... канд. техн. наук. В.М. Ильенко –Киев: 1972. – С.129.

266. Астапов, Н.И. Высокопрочные шлакощелочные бетоны и перспективы их применения. Шлакощелочные цементы, бетоны и

конструкции [Текст] / Н.И. Астапов, А.А. Волянский // Тез. докл. науч. Всесоюзной конференции. – Киев, 1979. – С.95–96.

267. Алиев, А.Г. Высокопрочные бетоны на барханных песках. – Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции [Текст] / А.Г. Алиев, П.Х. Кан, В.В. Чиркова // Тез. докл. науч. Всесоюзной конференции. – Киев, 1979. – С.97–98.

268. Пахомов, В.А. Особенности деформативных свойств шлакощелочных бетонов. Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции [Текст] / В.А. Пахомов // Тез. докл. науч. Всесоюзной конференции. – Киев, 1979. – С.124–125.

269. Стороженко, Л.И. Исследование прочности и деформативности шлакощелочных бетонов высоких марок и предварительно–напряженных конструкций на их основе. –Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции [Текст] / Л.И. Стороженко, В.М. Ильенко, В.И. Гончар // Тез. док л. науч. Всесоюзной конференции. – Киев, 1979. – С. 130–131.

270. Калашников, Ю.К. Ползучесть шлакощелочных бетонов. – Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции [Текст] / Ю.К. Калашников, Р.Л. Серых // Тез. докл. науч. Всесоюзной конференции. – Киев: 1979. – С.131–132.

271. Жигна, В.В. Усадка и ползучесть шлакощелочных бетонов. Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции [Текст] / В.В. Жигна // Тез. докл. науч. Всесоюзной конференции. – Киев: 1979. – С.133–134.

272. Пахомов, В.А. Шлакощелочные бетоны повышенной и высокой прочности.–Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции [Текст] / В.А. Пахомов, В.В. Дигна, А.Г. Мурлыкин // Тез. докл. науч. Всесоюзной конференции. – Киев: 1979. – С.99–101.

273. Глуховский, В.Д. Несущие конструкции из грунтосиликатного бетона [Текст] / В.Д. Глуховский, В.А. Пахомов, И.С. Соколо // –В сб. трудов Кишиневского политехнического института, 1967. – вып.6. – С.75–84.

274. Варсава, А.С. Исследование работы изгибаемых элементов из шлако щелочного бетона [Текст] / А.С. Варсава // – В сб. трудов НИИСМД, 1964. – т. 6(8). – С.104–110.

275. Варсава, А.С. Потери предварительного напряжения в шлакосиликатном бетоне [Текст] / А.С. Варсава, Ю.М. Новиков // – В сб. трудов НИИСтромпроекта, 1965. – сб.7(9). – С.188–198.

276. Пахомов, В.А. Экспериментальное исследование балок из грунтосиликатного бетона при кратковременных нагрузках [Текст] / В.А. Пахомов // –Строительные конструкции: НИИСК Госстроя СССР, 1965. – вып. 3. – С.32–41.

277. Пахомов, В.А. Изгибаемые конструкции из грунтосиликатного бетона и их расчет при кратковременных и длительных нагрузках [Текст] / В.А. Пахомов // – В сб. трудов Кишиневского политехнического института, 1965. – вып. 4. – С.15–26.

278. Пахомов, В.А. Исследование жесткости изгибаемых армированных элементов прямоугольного сечения из грунтосиликатного бетона при кратковременных нагрузках [Текст] / В.А. Пахомов // – Известия Вузов: Строительство и архитектура, 1966. – № 3. – С.22–27.

279. Гончаров, В.И. Напряженно–деформированное состояние изгибаемых шлакощелочных элементов при длительном действии нагрузки. – Трубобетонные и железобетонные конструкции с использованием отходом горнорудной и металлургической промышленности [Текст] / В.И. Гончаров, Л.И. Стороженко // – Кривой Рог, 1976. – С.113–117.

280. Гончаров, В.И. Конструктивные элементы из шлакощелочных бетонов с использованием отходов горнорудной промышленности [Текст] / В.И. Гончаров, Л.И. Стороженко // – Известия Вузов: Строительство и архитектура, 1978. – № 4. – С.77–81.

281. Гончаров, В.И. Напряженно–деформированное состояния сжатых конструктивных элементов из шлакощелочного бетона на местных материалах Кривбасса [Текст] / В.И. Гончаров // –В сб.: Материалы научно–технической конференции. – РІ ВИНІТИ. – 1976. – С. 9.

282. Гончаров, В.И. Сжатые конструктивные элементы из шлакощелочного бетона [Текст] / В.И. Гончаров // –Строительные материалы и конструкции. – Киев, 1978. – №1. – С.15–16.

283. Гончаров, В.И. Расчет деформативности железобетонных изгибаемых элементов с наперед зафиксированным положением трещин [Текст] / В.И. Гончаров // Депонированные рукописи. – РІ ВИНІТИ. – 1978. – № 2/76. – С.145.

284. Гончаров, В.И. Расчет несущей способности изгибаемых элементов из бетонов, отличающихся от стандартных [Текст] / В.И. Гончаров // Депонированные рукописи. – РІ ВИНІТИ, 1978. – № 2/76. – С.146.

285. Сребняк, В.М. Напряженно–деформированное состояние сжатых элементов из шлакощелочных бетонов на метасиликате натрия. – Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции [Текст] / В.М. Сребняк // Тез. докл. науч. Всесоюзной конференции. – Киев, 1979. – С.127–128.

286 Гончаров, В.И. Конструктивные элементы из шлакощелочного бетона на растворимом стекле с использованием отходов ГОК.– Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции [Текст] / В.И. Гончаров // Тез. докл. науч. Всесоюзной конференции. – Киев, 1979. – С.138–140.

287. Стороженко, Л.И. Расчет сжатых железобетонных конструкций из бетона на шлакощелочном вяжущем. Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции [Текст] / Л.И. Стороженко // Тез. докл. науч. Всесоюзной конференции. – Киев, 1979. – С. 140–141.

288. Попов, В.Е. О расчете колонн рамно–связевого каркаса из высокопрочных шлакощелочных бетонов для условий Крыма. – Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции [Текст] / В.Е. Попов, В.Н. Сауткин // Тез. докл. науч. Всесоюзной конференции. – Киев, 1979. – С.141–142.

289. Румына, Г.В. Опыт эксплуатации шлакощелочных конструкций и изделий. –Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции [Текст] / Г.В. Румына, Л.П. Поляков, Б.В. Стефанов // Тез. док л. науч. Всесоюзной конференции. – Киев, 1979. – С.145–146.

290. Слюсаренко, С.А. Опыт эксплуатации шлакощелочных фундаментов. –Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции [Текст] / С.А. Слюсаренко // Тез. докл. науч. Всесоюзной конференции. – Киев, 1979. – С.153–154.

291. Каца, Г.С. Наполнители для полимерных композиционных материалов (Справочное пособие) [Текст] / Г.С. Каца, Д.В. Миловски // Пер. с англ. Под ред. Бабаевского П.Г. – М.: Химия, 1981. – 73бс.

292. Липатов, Ю.С. Физикохимия наполненных полимеров [Текст] / Ю.С. Липатов // – М.: Химия, 1977. – 304с,

293. Низамов, Р.К. Полифункциональные наполнители поливинилхлорида [Текст] / Р.К. Низамов // – Казань: изд–во КГТУ, 2005. – 234с.

294. Мехта, П.К. Минеральные добавки [Текст] / П.К. Мехта, В.С. Рамачандран, Р.Ф. Фельдман, М. Каллипорди и др. // В кн. Добавки в бетон: справ. пособ. – М.: Стройиздат, 1988. – С.260–297.

295. Ратинов, В.Б. Добавки в бетон [Текст] / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг // – М.: Стройиздат, 1989. – 18бс.

296. Белов, Н.В. Очерки по теоретической минералогии [Текст] / Н.В. Белов, А.А. Годовиков, В.В. Бакакин // – М.: Наука, 1982. – 206с.

297. Белов, Н.В. Химия и кристаллохимия цементных минералов [Текст] / Н.В. Белов, Е.Н. Белова // Шестой международный конгресс по химии цемента. Труды. В 3–х под общ. ред. А.С.Болдырева, Химия цементного клинкера. – М.: Стройиздат, т.1. – 1976. – 311с.

298. Бери, Л. Минералогия: Теоретические основы. Описания минералов. Диагностические таблицы [Текст] / Л. Бери, Б. Мейсон, Р. Дитрих // пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 592 с.



299. Пащенко, А.А. Физическая химия силикатов [Текст] / А.А. Пащенко, А.А. Мясников, Е.А. Мясникова и др // Учеб. для студентов ВУЗов Под ред. А.А. Пащенко – М.: Высш. шк. 1986. – 368 с.

300. Чернышев, Е.М. Модифицирование структуры цементного камня микро– и наноразмерными частицами кремнезема [Текст] / Е.М. Чернышев, Д.Н. Коротких // Строительные материалы, оборудование и технологии XXI века. – 2008. – №5. – С.30–32.

301. Рыбьев, И.А. Асфальтовые бетоны [Текст] / И.А. Рыбьев // учеб. пособие. – М.: Высш. шк., 1969. –399с.

302. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы [Текст] / Ю.Г. Фролов // –К.: Наукова Думка, 1984. – 133с

303. Низамов, Р.К. Полифункциональные наполнители поливинилхлорида [Текст] / Р.К. Низамов // – Казань: изд–во КГТУ, 2005. – 234с.

304. Бабков, В.В. Структурообразование и разрушение цементных бетонов [Текст] / В.В. Бабков, В.Н. Мохов, СМ. Капитонов, П.Г. Комохов // – Уфа.ГУП «Уфимский полиграфкомбинат», 2002. – 376с.

305. Соломко, В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры [Текст] / В.П. Соломко // – К.: Наукова Думка, 1980. – 264с.

306. Комар, А.Г. Основы формирования структуры цементного камня с минеральными добавками [Текст] / А.Г. Комар, Е.Г. Величко // В сб.: «Теория, производство и применение искусственных строительных материалов» (Владимир). – 1982. – С. 162–166.

307. Соломатов, В.И. Полимерные композиционные материалы в строительстве [Текст] / В.И. Соломатов, А.Н. Бобрышев, К.Г. Химмлер // – М.: Стройиздат, 1988. –312с.

308. Гордон, С.С. Структура и свойства тяжелого бетонов на различных заполнителях [Текст] / С.С. Гордон // – М.: Стройиздат, 1969. – 151с.

309. Макридин, Н.И. Структура, деформативность, прочность и критерии разрушения цементных композитов [Текст] / Н.И. Макридин, И.Н. Максимова, А.П. Прошин, В.И. Соломатов, Ю.А. Соколова // – Саратов.: изд–во СГТУ, 2001. – 208с.

310. Alexander, K.M. Variables in concrete aggregate and portlandcement paste which influence the strength concrete / K.M. Alexander // AC J Journal. – 1964.

311. Баженов, Ю.М. Новый век: Новые эффективные бетоны и технологии [Текст] / Ю.М. Баженов, В.Р. Фаликман // Бетон на рубеже третьего тысячелетия: Материалы 1–ой Всеросс. конф. по проблемам бетона и

железобетона. – М.: Ассоциация «Железобетон». – 2001. – С.90–101.

312. Рыбьев, И.А. Общий курс строительных материалов. Учебное пособие для строительных специальностей вузов [Текст] / И.А. Рыбьев, Т.А. Арефьева, Н.С. Баскакова и др. // – М.: Высшая школа, 1987. – 584с.

313. Рыбьева, Т.Г. К вопросу об оценке влияния минералогического состава порошков на структурно–механические свойства битумно–минеральных материалов [Текст] / Т.Г. Рыбьева // Сб. трудов. Вып.32. – М.: МИСИ, 1960.

314. Виноградов, В.Н. Влияние заполнителей на свойства бетона [Текст] / В.Н. Виноградов // – М.: Стройиздат, 1979. –224с.

315. Баженов, Ю.М. Модифицированные высококачественные бетоны [Текст] / Ю.М. Баженов, В.С. Демьянова, В.И. Калашников // – М.: Изд–во Ассоциации строительных вузов, 2006. – 368 с.

316. Сычев, М.М. Природа активных центров и управление процессами гидратации [Текст] / М.М. Сычев // Цемент. – 1990. – №5. – С.6–10.

317. Яковлев, Г.И. Структура и свойства межфазных слоев в твердеющих строительных композитах на основе промышленных отходов [Текст] / Г.И. Яковлев // автореф. дис. ... докт. техн. наук – Ижевск., 2001. – 47с.

318. Саламанова, М.Ш. Особенности структурообразования и формирования прочности пресованного мелкозернистого бетона [Текст] / М.Ш. Саламанова, С–А. Ю Муртазаев, А.Х. Аласханов // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. – 2011. – №22. – С.120–126.

319. Виноградов, В.Н. Влияние заполнителей на свойства бетона [Текст] / В.Н. Виноградов // – М.: Стройиздат, 1979. – 224с.

320. Мчедлов–Петросян, О.П. Химия неорганических строительных материалов [Текст] / О.П. Мчедлов–Петросян // – 2–е изд. перераб. и доп – М.: Стройиздат, 1988. – 304с.

321. Алтыкис, М.Г. Экспериментально–теоретические основы получения композиционных и многофазовых вяжущих веществ для сухих строительных смесей и материалов [Текст] / дисс. ... докт. техн. наук / М.Г. Алтыкис // – Казань, 2003. – 435с.

322. Юнг, В.Н. Теория микробетона и ее развитие [Текст] / В.Н. Юнг // О достижениях советской науки в области силикатов. Труды сессии ВНИТО. – М.: Промстройиздат, 1949. – С.49–54.

323. Добавки для цементов. Классификация. ГОСТ 24640 – 91 (СТ СЭВ 6824–89) /М.: Изд–во стандартов. – 1991. – 6с.

324. Урьев, Н.Б. Особенности процессов структурообразования в

тонких прослойках цементно–водных суспензий (коллоидного цементного клея) [Текст] / Н.Б. Урьев // В кн.: Физико–механическая механика дисперсных структур. – Изд–во «Наука», 1966. – С.290–295.

325. Ростовская, Г.В. Исследования влияния глинистых минералов на свойства шлакощелочных бетонов [Текст] : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Г.В. Ростовская. – Киев, 1974. – 21с.

326. ASTM C1679–08. Standard practice for measuring hydration kinetics of hydraulic cementitious mixtures using isothermal calorimetry.

327. Ушеров–Маршак, А.В. Совместимость цементов с химическими и минеральными добавками. Ч. 1 [Текст] / А.В. Ушеров–Маршак, Л.А. Першина, М. Циак // Цемент. 2002. № 6. С. 6–9; ч. II. Количественная оценка // Цемент, 2003. – № 1. – С. 38–40.

328. Миронов, С.А. Автоклавная обработка бетонов [Текст] / А.С. Миронов // – М.: Госстройиздат, 1933.

329. Kerton, F. Perspectives of market slag cements in Europa / F. Kerton // Cement. – 2006. – №5. – pp. 12–17.

330. Белецкая, В.А. Технология получения шлакового вяжущего путем мокрого помола [Текст] / В.А. Белецкая, А.В. Поляков // Цемент. – 1997. – №3. – С.30–32.

331. Высоцкий, С.А. Минеральные добавки для бетонов [Текст] / С.А. Высоцкий // Бетон и железобетон. – 1994. – №2. – С.7–10.

332. Российская архитектурно–строительная энциклопедия. Том V. Наука, материалы и технологии в строительстве России XXI века [Текст]. – М.: РААСН, 1998. – С. 183–185.

333. Рахимов, Р.З. Стойкость строительных конструкционных композитов на основе олигомеров под действием агрессивных сред, повышенных температур и механических нагрузок [Текст] / автореф. дис. ... докт. техн. наук / Р.З. Рахимов // – М.: 1985. – 41с.

334. Соломатова, В.И. Армополимербетоны в транспортном строительстве [Текст] / В.И. Соломатова, // – М.: Транспорт, 1979. — 232с.

335. Ленг, Ф.Ф. Разрушение композитов с дисперсными частицами в хрупкой матрице [Текст] / Ф.Ф. Ленг // Композиционные материалы. Разрушение и усталость. –М.: Мир, 1978. – т.5 – С. 11–57.

336. Власов, В.К. Закономерности оптимизации состава бетона с дисперсными минеральными добавками [Текст] / В.К. Власов // Бетон и железобетон. – 1993. – №4. – С.10–12.

337. Высоцкий, С.А. Оптимизация состава бетонов с дисперсными минеральными добавками [Текст] / С.А. Высоцкий, М.И. Бруссер, А.М. Царик, В.П. Смирнов // Бетон и железобетон. – 1990. – №2. – С.7–9.

338. Mage M. Efficiency Fuetors for Condensed Silica Fume in Concrete Proceedings of Canwet / M. Mage // ACJ Third International Conference. Fly ash, silica fume, slage and Natural Pozzolans in concrete (Trondheim). – 1989. – №2. – pp.783–798.

339. Саламанова, М.Ш. Разработка составов долговечных бетонов с использованием композиционного вяжущего [Текст] / М.Ш. Саламанова, Р.Г. Бисултанов, Т.С–А. Муртазаева, М.С–М. Хубаев // Научное обозрение. – 2016. – №10. – С. 56–65.

340. Муртазаев, С–А.Ю. Высококачественные модифицированные бетоны с использованием вяжущего на основе реакционно–активного минерального компонента [Текст] / С–А.Ю. Муртазаев, М.Ш. Саламанова, Р.Г. Бисултанов, Т.С–А. Муртазаева // Строительные материалы. – 2016. – № 8. – С.74–80.

341. Пустовалов, Л.В. Петрография осадочных пород [Текст] / Л.В. Пустовалов // Таблицы. – Л.: Гостоптехиздат, 1940. – 63 табл.

342. Гуменский, Б.М., Основы геологии для строителей железных дорог [Текст] / Б.М. Гуменский // – М: изд–во: Трансжелдориздат, 1955. – 260 с.

343. Рекомендации по комплексному изучению и оценке строительных свойств песчаных грунтов [Текст] / ПНИИИС Госстроя СССР, МИСИ им. Куйбешева. – М.: Стройиздат, 1984. – 212с.

344. Букки, Р. Добавки и смешанные цементы с точки зрения промышленности [Текст] / Р. Букки // Специальный доклад. 8–й международный конгресс по химии цемента. Рио–де–Жанейро. 1986.

345. ГОСТ 8736–2014 Песок для строительных работ. Технические условия

346. Идрисова, Р.А. Ландшафты Чеченской Республики: пространственная структура и особенности селитебной нагрузки [Текст] /: автореф. дис. ... канд. геог. наук / Р.А. Идрисова // – Нальчик, 2009. – 23 с.

347. Комохов, П.Г. Наукоемкая технология конструкционного бетона как композиционного материала (часть 2) [Текст] / П.Г. Комохов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2002. – № 5. – С. 26–27.

348. Комохов, П.Г. Управление свойствами цементных смесей природой наполнителя [Текст] / П.Г. Комохов, Л.Б. Сватовская, Н.Н. Шангина, А.П. Лейкин // Известия вузов. Строительство. – 1997. – № 9. – С. 51–54.

349. Геворкян, А.А. Обобщенная теория кислот и оснований. Новое воззрение на реакционную способность атомов и молекул [Текст] / А.А. Геворкян // – Гитутюн, 2006. – 158 с.

350. Москва, В.В. Понятие кислоты и основания в органической химии [Текст] / В.В. Москва // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 12. – С. 33–40.

351. Ребиндер, П.А. Физико–химическая механика дисперсных структур [Текст] / П.А. Ребиндер // – М.: Наука, 1966. – С. 3–16.

352. Рояк, С.М. Специальные цементы [Текст] / С.М. Рояк, Г.С. Рояк // – М.: Стройиздат, 1993. – 416 с.

353. Aitcin P. C. Cements of yesterday and today. Concrete of tomorrow. Cem. and Concr. Res., 2000. – vol. 30. – pp. 1349–1359.

354. Энтин, З.Б. Химия и технология тонкомолотых многокомпонентных цементов [Текст] / автореф. дис. докт. техн. наук: 05.17.05 / Энтин З. Б. – М.: РХТУим. Д. И. Менделеева. – 1993. – 49 с.

355. Энтин, З.Б. Многокомпонентные цементы [Текст] / З.Б. Энтин, Б.Э. Юдович // II Международное совещание по химии и технологии цемента. Москва, 4–8 декабря 2000г.– М.: 2000. – Т.1. – С. 94–108.

356. Rakhimova, N.R. Properties of the slag–alkaline bindings – specific surface and granulometric of ground blast furnace slags relation / N.R. Rakhimova, R.Z. Rakhimov // 17. Internationale Baustofftagung, Tagungsbericht. Band 1. Weimar. – 2009. – P. 1–0499–0504.

357. Шлакощелочные и щелочно–щелочноземельные гидравлические вяжущие и бетоны [Текст] / Под ред. Глуховского В.Д. // – Киев: Вища школа, 1979. –232 с.

358. Глуховский, В.Д. Исследование и внедрение в производство шлакощелочных вяжущих, бетонов и конструкций на их основе [Текст] / В.Д. Глуховский, Г.С. Ростовская // – Киев: Общ. «Знание», 1989. – 180с.

359. Саламанова, М.Ш. Структура и свойства вяжущих щелочной активации с использованием цементной пыли [Текст] / М.Ш. Саламанова, С.А. Алиев, Р.С–А. Муртазаева // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. – 2019. – № 2 (Т.46). – С.148–158.

360. Саламанова, М.Ш. К вопросу о ресурсосбережении в цементной промышленности [Текст] / М.Ш. Саламанова, З.Х. Исмаилова, С–Х.С. Дакаев, З.А. Хатуева // Всероссийской научно–практической конференции «Региональный строительный комплекс: инвестиционная практика и реализация ГЧП» 16–17 октября 2019 г. (г. Грозный). – С. 435–446.

361. Саламанова, М.Ш. Возможные пути повышения эффективности мелкозернистых бетонов [Текст] / М.Ш. Саламанова, З.А. Гайрабеков, М.А. Байсаров, В.Х. Альгереев // Всероссийской научно–практической конференции «Региональный строительный комплекс: инвестиционная

практика и реализация ГЧП». 16–17 октября 2019 г. (г. Грозный). – С. 446–456.

362. Муртазаев, С–А.Ю. Щелочная активация тонкодисперсных минеральных добавок возможность ресурсосбережения в строительстве [Текст] / С–А.Ю. Муртазаев, М.Ш. Саламанова, И.С. Дудаев, З.А. Джабраилова // Всероссийской научно–практической конференции «Региональный строительный комплекс: инвестиционная практика и реализация ГЧП», 16–17 октября 2019 г. (г. Грозный). – С.402–416.

363. Salamanova M.Sh., Bazhenov Yu.M., Murtazaev S.–A.Yu., Mintsaev M.Sh. Structural Composite Materials Based on Anthropogenic Raw Stuff and Clinkerless Binders of Alkaline Tempering // RJC–RJ – Rasayan Journal of Chemistry(ISSN09741496–Scopus–India), 2021. –Vol. 14. – No.1. pp. 409–423.

364. Bataev D.K–S., S– A. Yu. Murtazayev, Salamanova M.Sh., Viskhanov S.S. Utilization of Cement Kiln Dust in Production of Alkali–Activated Clinker–Free Binders // Proceedings of the International Symposium "Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research" dedicated to the 85th anniversary of H.I. Ibragimov (ISEES 2019). Atlantis Highlights in Material Sciences and Technology (AHMST). April 2019. Vol.1. – P.457–460.

365. Murtazayev S– A. Yu., Salamanova M.Sh., Alaskhanov A.Kh., Ismailova Z.Kh. Development of Multicomponent Binders Using Fine Powders // Proceedings of the International Symposium "Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research" dedicated to the 85th anniversary of H.I. Ibragimov (ISEES 2019). Atlantis Highlights in Material Sciences and Technology (AHMST). April 2019. Vol.1. – P.500–503.

366. Матвиенко, В.А. Исследование шлакощелочных вяжущих и бетонов с использованием щелочных отходов промышленных производств [Текст] : автореф. дис. ... канд. техн. наук / В. А. Матвиенко. – К.: 1979. – 21с.

367. Саламанова, М.Ш. Получение бесклинкерных вяжущих синтезом щелочных растворов силиката натрия из кремнеземсодержащих горных пород [Текст] / М.Ш. Саламанова, С–А.Ю. Муртазаев, З.Х. Исмаилова, Р.Г. Бисултанов // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. – 2019. – № 3 (46). – С.149–159.

368. Саламанова, М.Ш. Способы повторного использования цементной пыли [Текст] / М.Ш. Саламанова, С.А. Алиев, Р.С–А. Муртазаева // Научно–технический журнал Вестник ГГНТУ. Технические науки. – 2019. – №1 (15). – С.88–97.

369. Саламанова, М.Ш. Получение жидкостекольных силикатнатриевых щелочных растворов из кремнеземсодержащих добавок [Текст] / М.Ш. Саламанова, С–А.Ю. Муртазаев // Научно–технический журнал Вестник ГГНТУ. Технические науки. – 2019. – №1 (15). – С.58–67.

370. Белоухов С.Л., Шнее Т.В., Шевченко А.А. Термоаналитический комплекс. Технические условия. ТУ 6630–001–00492931–2010.

371. Маслова, М.Д., Термохимические характеристики глинистых материалов и слюд. /М.Д. Маслова, С.Л. Белоусов, Е.С. Тимохина, Т.В. Шнее, Е.Э. Нефедьева, И.Г. Шайхiev // Вестник казанского технологического университета. – Т.17. – № 21. – 2014. – С.121–127.

372. Smykatz–Kloss W., Application of differential thermal analysis in mineralogy. Journal of Thermal Analysis. – Vol. 23. – (1982). – P. 15– 44.

373. S. ST. J. WARNE, J. Thermal Anal., 14. – (1978). – P. 25

374. Шаталова, Т.Б. Методы термического анализа [Текст] / Т.Б. Шаталова, О.А. Шляхтин // Метод. разраб. – Москва. – 2011. – 72 с.

375. Хабас, Т.А. Термогравиметрический анализ силикатных материалов. Под общ. ред. В.А. Лотов. / Т.А. Хабас, Е.А. Кулинич, Е.Ю. Егорова. // – Изд. ТПУ. – 2007. – 20 с.

376. Kakali G. Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity/ G. Kakali, T. Perraki, S. Tsivilis, E. Badogiannis // Applied Clay Science. – 2001. – vol.21. – P.517–522

377. Бриндли, Г.В. Каолиновые, серпентиновые и родственные им минералы [Текст] / Г.В. Бриндли // Рентгеновские методы изучения глинистых минералов под редакцией Брауна Дж. – М.: Мир, 1965. – С.71–175

378. Овчаренко, Ф.Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов [Текст] / Ф.Д. Овчаренко// Киев: Изд–во Ан Укр ССР, 1961. – 291 с.

379. Ямпуров, М.Л. Исследование дегидратации каолиновых глин и механизм растворения метакаолинита в серной кислоте [Текст] /М.Л. Ямпуров и др.// Химическая технология. – 2007. – Т.8. – №1. – С.28–33.

380. Шумяцкий, Ю.И, Некоторые особенности терморазложения кальцита [Текст] / Ю.И. Шумяцкий, Д.Д. Мотыль, Т.С. Греф, Лассад Бен Мансур // Тез.докл. IX Международной конференции «МКХТ–95», – М.: – 1995. – С.166

381. Сытник, В.И. Результаты экспериментальных исследований прочностных и деформативных свойств бетонов марок 600–1000. [Текст] / В.И. Сытник, Ю.А. Иванов // – Киев, 1966. – С. 35.

382. Скрамтаев, Б.Г. Способы определения состава бетонов различных видов [Текст] / Б.Г. Скрамтаев, П.Ф. Шубенкин, Ю.М. Баженов. – М.: Стройиздат, 1966. – 166 с.

383. ГОСТ 310.4 – 81 Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии.

384. Способ получения кислотоупорного вяжущего (патент на изобретение) // 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). Заявка № 2017129201 от 15.08.2017, опубликовано: 15.08.2018, – Бюл. № 23. – 7 с.

385. Вяжущее вещество (патент на изобретение) 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). Заявка № 2017128995 от 14.08.2017, опубликовано: 29.10.2018, – Бюл. № 31. – 5 с.

386. Третьяков, Ю.Д. Твердофазовые реакции [Текст] / Ю.Д. Третьяков. – М.: Химия, 1978. – 360 с.

387. Бабушкин, В.И. Термодинамика силикатов [Текст] / В.И Бабушкин, Г.М Матвеев, О.П. Мчедлов–Петросян; под ред. О.П. Мчедлов–Петросян, 4–е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1986. – 406 с.

388. ГОСТ 31356–2013 Смеси сухие строительные на цементном вяжущем. Методы испытаний

**Приложение А**  
**Программа и методики исследовательских испытаний технологии**  
**получения экспериментальных образцов на основе бесклнкерных**  
**вяжущих щелочной активации с использованием местного**  
**некондиционного природного и вторичного сырья**

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки**  
**«Комплексный научно-исследовательский институт**  
**имени Х.И. Ибрагимова Российской академии наук»**

**СОГЛАСОВАНО**  
 Генеральный директор  
 ООО «Успех»  
 к.т.н., доцент  
 А.Х. Аласханов  
 «20» июня 2020 г.



**УТВЕРЖДАЮ**  
 Директор КНИИ РАН,  
 д.т.н., проф.  
 Д.К-С. Багаев  
 «20» июня 2020 г.

**ПРОГРАММА И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ИСПЫТАНИЙ**  
**ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ**  
**КОМПОЗИТОВ (БЕТОНОВ И РАСТВОРОВ) НА ОСНОВЕ**  
**БЕСКЛНКЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИИ С**  
**ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕСТНОГО НЕКОНДИЦИОННОГО**  
**ПРИРОДНОГО И ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ**

(ПМ)

**РАЗРАБОТАНЫ:**

Г.н.с лаборатории металлов, сплавов и  
 композиционных материалов, проф., д.т.н.  
 С-А.Ю. Муртазаев

С.н.с лаборатории металлов, сплавов и  
 композиционных материалов КНИИ РАН,  
 доцент, к.т.н.  
 М.Ш. Саламанова

## Оглавление

	Условные обозначения и сокращения принятые в тексте	3
1	Общие положения	3
2	Общие требования к условиям, обеспечению и проведению исследовательских испытаний	4
3	Требования безопасности	6
4	Определяемые показатели	6
5	Режимы исследовательских испытаний	8
6	Методы исследовательских испытаний	8
7	Отчётность	10
	Приложение 1. Перечень используемой документации	11
	Приложение 2. Перечень основных средств испытаний	13
	Приложение 3. Рекомендуемая форма протокола	15

## Условные обозначения и сокращения, принятые в тексте

ТЗ Техническое задание

ТУ Технические условия

ЛТР Лабораторный технический регламент

НД Нормативная документация

ПМ Программа и методики

### 1. Общие положения

1.1 Наименование и обозначение объектов исследовательских испытаний.

1.1.1 Объектом исследовательских испытаний являются экспериментальные образцы композитов (бетонов и растворов) на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья изготовленные в соответствии с технологической документацией на изготовление строительных композитов с использованием бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья, разработанной федеральным государственным бюджетным учреждением науки Комплексным научно–исследовательским институтом им. Х.И. Ибрагимова Российской академии наук (ФБГУН КНИИ РАН).

1.1.2 Наименование и обозначение продукции, изготавливаемой по методике: экспериментальные образцы строительных композитов (бетонов и растворов) на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья.

1.2 Цель испытаний

1.2.1 Оценка соответствия технических характеристик экспериментальных образцов строительных композитов (бетонов и растворов) на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья требованиям технического задания (ТЗ).

1.3 Условия предъявления на исследовательские испытания.

1.3.1 Исследовательские испытания образцов строительных композитов (бетонов и растворов) на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья проводятся средствами технологического оснащения разработчика.

1.3.2 Образцы строительных композитов (бетонов и растворов) на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья предъявляются на исследовательские испытания в сопровождении следующих документов:

– Соглашения о предоставлении субсидии № 075–15–2019–1860 от 02.12.2019 года.

– нормативная документация: Технические условия (ТУ) на производство строительных композитов с использованием бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного

природного и вторичного сырья; Лабораторный технологический регламент (ЛТР) на производство бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья.

– настоящая Программа и методики (ПМ).

– акт изготовления экспериментальных образцов строительных композитов (бетонов и растворов) на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья.

1.3.3 На исследовательские испытания предъявляются:

– экспериментальные образцы строительных композитов (бетонов и растворов) на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья; не менее 3-х образцов для проведения исследовательских испытаний по каждому пункту испытаний согласно Таблицы 1 настоящей ПМ.

1.3.4 Образцы строительных композитов (бетонов и растворов) на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья предъявляются на исследовательские испытания в следующей комплектности:

– образцы строительных композитов (бетонов и растворов) на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья;

– индивидуальная тара – полиэтиленовые пакеты по ГОСТ 12302–83.

1.3.5 Организация – исполнитель (ФГБУН КНИИ РАН) взаимодействует с организациями, участвующих в испытаниях в следующем порядке:

– уведомляет о готовности к проведению исследовательских испытаний;

– обеспечивает условия для работы на всех производственных участках при проведении исследовательских испытаний.

## **2. Общие требования к условиям, обеспечению и проведению исследовательских испытаний**

2.1 Место проведения исследовательских испытаний.

2.1.1 Исследовательские испытания образцов композитов (бетонов и растворов) на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья проводятся на базе ФГБУН КНИИ РАН и (или) на базе его соисполнителя.

2.2 Требования к средствам испытаний.

2.2.1 Применяемые средства испытаний должны быть внесены в Государственный реестр средств измерений Российской Федерации, иметь техническую документацию и быть поверенными в соответствии с требованиями ПР 50.2.006–94. Не допускается применять средства исследовательских испытаний, не прошедшие поверку в установленные сроки.

2.2.2 Испытательное оборудование должно быть аттестовано по ГОСТ Р 8.568–97.

2.2.3 Перечень основных средств испытаний приведён в приложении 2 настоящей ПМ.

2.2.4 Средства исследовательских испытаний, указанные в приложении 2, могут быть заменены другими, обеспечивающими требуемую точность измерений.

2.3 Требования к условиям проведения исследовательских испытаний (состояние окружающей, искусственно создаваемой или моделируемой среды):

2.3.1 Все исследовательские испытания проводят (если условия не оговорены особо) в нормальных климатических условиях при:

- температуре окружающего воздуха, °С от +15 до + 35;
- относительной влажности воздуха, % от 45 до 80;
- атмосферном давлении, кПа (мм.рт.ст.) от 84 до 104 (от 630 до

780).

2.4 Требования к подготовке к испытаниям.

2.4.1 Перед началом исследовательских испытаний все используемое технологическое оборудование должно быть исправным и готовым к эксплуатации.

2.4.2 Необходимо изготавливать строительные композиты непосредственно в зоне формования; необходимо одновременно перемешивать все компоненты (высокодисперсный порошок, щелочной затворитель) до получения гомогенной композиции вяжущего; необходимо проводить виброуплотнение; необходимо использовать щелочной затворитель для получения бесклинкерных вяжущих, согласно п.4.2 ТЗ.

2.5 Требования к обслуживанию технологического оборудования в процессе исследовательских испытаний.

2.5.1 В процессе проведения исследовательских испытаний работы по обслуживанию технологического оборудования, выполняет квалифицированный персонал, имеющий право обслуживания.

2.6 Требования к порядку работы по завершении исследовательских испытаний.

2.6.1 После завершения исследовательских испытаний работы по обслуживанию технологического оборудования, на котором продолжается производство продукции, прерванное на время исследовательских испытаний, выполняются в установленном порядке.

2.6.2 Образцы строительных композитов (бетонов и растворов) на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья по завершении испытания должны быть упакованы в индивидуальную тару – полиэтиленовые пакеты по ГОСТ 12302–83.

2.7 Требования к персоналу, осуществляющему подготовку к исследовательским испытаниям и исследовательские испытания.

2.7.1 Специалисты, осуществляющие подготовку и проведение исследовательских испытаний, должны иметь профессиональную подготовку, квалификацию и опыт работы на применяемом для

исследовательских испытаний оборудования.

2.7.2 К проведению исследовательских испытаний допускается персонал, прошедший обучение, изучивший технологическую и эксплуатационную документацию на обслуживаемое технологическое оборудование, средства исследовательских испытаний, а также инструкции по охране труда и технике безопасности.

### **3. Требования безопасности**

3.1 Требования безопасности труда при подготовке, проведении и завершении исследовательских испытаний образцов строительных композитов (бетонов и растворов) на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья должны удовлетворять нормам, правилам, инструкциям и положениям по охране труда, действующим в ФГБУН КНИИ РАН.

3.1.1 При подготовке к проведению исследовательских испытаний и проведении исследовательских испытаний, персонал должен надеть спецодежду и иметь средства индивидуальной защиты:

- халат ГОСТ 12.4.131–83 или ГОСТ 12.4.132–83;
- очки защитные ЗП ГОСТ Р 12.4.013–97;
- перчатки трикотажные типа I ГОСТ 5007–87.

3.2 При проведении исследовательских испытаний необходимо соблюдать правила: охраны труда, техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей и личной гигиены.

3.3. Требования безопасности при выполнении работ по завершению исследовательских испытаний.

По завершению исследовательских испытаний выключить электропитание установок, убрать инструмент, спецодежду и средства индивидуальной защиты в специальные шкафы, вымыть руки с мылом или принять душ.

### **4. Определяемые показатели**

Определяемые показатели испытаний образцов композитов (бетонов и растворов) на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации представлены в таблице 1.

Таблица 1– Определяемые показатели испытаний образцов композитов (бетонов и растворов) на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации

Пункт ПМ	Вид испытаний	Пункт требования ТЗ	Единица измерений	Номинальное значение	Отклонение	Пункт ПМ
4.1	Воспроизводимость Коэффициент применяемости сырья Доля технологических потерь щелочного затворителя Доля технологических отходов	4.2	%	не менее 75 % не менее 75% не более 0,5%; не более 1,5%.	–	6.1
4.2	Физико–механических свойства	4.2	МПа	за счет комплексного действия активных центров кристаллизации на высокодисперсном минеральном компоненте и щелочного затворителя не менее 60,0	–	6.2
4.3	Деформативные свойства: модуль упругости усадочные деформации морозостойкость	4.2	МПа мм/м циклы	не менее $30 \cdot 10^{-3}$ не более 0,4 не менее 300	–	6.3
4.4	Кислотостойкость	4.2	%	не менее 95,0	–	6.4
4.5	Себестоимость	4.2	%	меньше на 20% традиционных композитов	–	6.5
4.6 Требования по составу экспериментальных образцов композитов (бетонов и растворов) на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья						
4.6.1	Число компонентов в смеси бесклинкерных вяжущих	4.3	–	не более 2	–	6.6
4.6.2	Число компонентов в смеси строительных композитов	4.3	–	не более 7	–	6.6
4.6.3	Расход минерального порошка в составе строительных композитов	4.3	кг/м <sup>3</sup>	не более 250	–	6.6
4.6.4	Расход щелочного затворителя в составе бесклинкерного вяжущего	4.3	л/м <sup>3</sup>	не более 100	–	6.6



## **5. Режимы исследовательских испытаний**

### **5.1 Порядок проведения исследовательских испытаний**

5.1.1 Контроль полноты, достоверности и объективности хода и результатов исследовательских испытаний, полноты информации, соблюдения сроков исследовательских испытаний и документальное оформление их результатов осуществляет комиссия по приёмке работ, назначенная Директором ФГБУН КНИИ РАН. Исследовательские испытания проводятся в соответствии с п.4 настоящей ПМ. Последовательность проведения исследовательских испытаний может быть изменена по решению комиссии по проведению исследовательских испытаний.

5.2 Ограничения и другие указания, которые необходимо выполнять на всех или на отдельных режимах исследовательских испытаний

5.2.2 Условия прекращения исследовательских испытаний на всех или на отдельных режимах.

Исследовательские испытания прекращаются в случаях:

- несоответствия характеристик полученного материала требованиям ТЗ;
- возникновения аварийных ситуаций.

5.3 Условия перерыва, аннулирования и возобновления исследовательских испытаний на всех или на отдельных этапах

5.3.1 Необходимость, условия и порядок перерыва, аннулирования или возобновления исследовательских испытаний определяется комиссией по проведению исследовательских испытаний.

## **6. Методы исследовательских испытаний**

6.1 Исследовательские испытания по п. 4.1 Программы и п.4.2 ТЗ выполняются следующим образом.

6.1.1 Стандартные отклонения повторяемости и воспроизводимости исследовательских испытаний определяется согласно ГОСТ Р ИСО 5725–1.

6.1.2 Коэффициент применяемости сырья, доля технологических потерь щелочного затворителя, доля технологических отходов определяются согласно ГОСТ 30167–2014 Ресурсосбережение. Порядок установления показателей ресурсосбережения в документации на продукцию.

6.2.3 Образцы считаются выдержавшими испытания, если их показатели соответствуют требованиям п.4.1 настоящих ПМ.

6.2 Исследовательские испытания по п. 4.2 Программы и п.4.2 ТЗ выполняются следующим образом.

6.2.1 Прочность бетона на сжатие на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации следует определять по ГОСТ 10180–2012 на серии образцов, изготовленных из бетонной смеси рабочего состава и хранившихся в условиях, установленных ГОСТ 18105–2019.

6.2.2 Свойства строительных растворов смесей и растворов определяются согласно ГОСТ 28013–98. Растворы строительные. Общие технические условия

6.2.3 При испытании образцов неразрушающими методами фактическую отпускную прочность бетона на сжатие следует определять ультразвуковым методом по ГОСТ 17624–2012 или приборами механического действия по ГОСТ 22690–2015, а также другими методами, предусмотренными стандартами на методы испытания бетона.

6.2.4 Образцы считаются выдержавшими испытания, если их показатели прочности соответствуют требованиям п.4.2 настоящих ПМ.

6.3 Исследовательские испытания по п. 4.3 Программы выполняются следующим образом.

6.3.1 Деформативные свойства бетонных композитов на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации определять согласно ГОСТ 24452–80 Бетоны. Методы определения призмной прочности, модуля упругости и коэффициента Пуассона; ГОСТ 26633–2015 Бетоны тяжелые и мелкозернистые. Технические условия.

Исследования усадочных и линейных деформаций расширения определять на специальной установке, с помощью индикаторов часового типа с ценой деления 0,001 мм на базе 400 мм на серии образцов, изготовленных из бетонной смеси рабочего состава согласно ГОСТ 24544–81 Бетоны. Методы определения деформации усадки и ползучести.

6.3.2 Марку бетона на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации по морозостойкости определять по ГОСТ 10060–2012 на серии образцов, изготовленных из бетонной смеси рабочего состава.

6.3.3 Образцы считаются выдержавшими испытания, если их деформативные показатели соответствуют требованиям п.4.3 настоящих ПМ.

6.4 Исследовательские испытания по п. 4.4 Программы выполняются следующим образом.

6.4.1 Кислотостойкость образцов бетона на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации определяют согласно ГОСТ 25246–82. Бетоны химически стойкие. Стандарт распространяется на химически стойкие бетоны

6.4.2 Образцы считаются выдержавшими испытания, если их деформативные показатели соответствуют требованиям п.4.4 настоящих ПМ.

6.5 Исследовательские испытания по п. 4.5 Программы выполнять следующим образом.

6.5.1 Выполнить технико–экономический расчет предлагаемой технологии получения композитов (бетонов и растворов) на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья с учетом проектируемой мощности технологической линии и изменения статей калькуляции себестоимости 1 тонны бесклинкерного вяжущего щелочной активации согласно Руководству по определению расчетной стоимости и трудоемкости изготовления сборных железобетонных конструкций на стадии проектирования.

6.5.2 Образцы считаются выдержавшими испытания, если их себестоимость соответствует требованиям п.4.5 настоящих ПМ.

6.6 Разработка составов экспериментальных образцов композитов (бетонов и растворов) на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации с

использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья по п. 4.6 ПМ проводить расчетно–экспериментальным путем подбора компонентов вяжущей системы и бетонной смеси по методикам, указанным в разделе 6.

Образцы композитов (бетонов и растворов) на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья считаются выдержавшими требования п.4.3 ТЗ и соответствуют требованиям п.4.6 настоящих ПМ.

## **7. Отчётность**

7.1 Заданные и фактические данные, полученные при испытаниях по каждому пункту программы, оформляются протоколами, представляемыми на заседание комиссии по проведению испытаний.

Допускается оформлять одним протоколом данные, полученные при испытаниях по нескольким пунктам программы.

7.2 Первичные материалы испытаний хранятся в ФГБУН КНИИ РАН в течение 10 лет со дня окончания испытаний.

7.3 Отчётная документация рассылается в следующие адреса:

- Минобрнауки России (при соответствующем запросе);
- Индустриальному партнёру.

**Приложение 1**  
(информационное)

**ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ**

- ГОСТ 10060–2012 Бетоны методы определения морозостойкости (п.4.3)
- ГОСТ 10180–2012 Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам (п.4.1)
- ГОСТ 12730.0–78 Бетоны. Общие требования к методам определения плотности, влажности, водопоглощения, пористости и водонепроницаемости (4.4, 4.5, 4.7)
- ГОСТ 12730.2 –78 Бетоны. Метод определения влажности (п.4.7)
- ГОСТ 12730.3 –78 Бетоны. Общие требования к методам определения плотности, влажности, водопоглощения, пористости и водонепроницаемости (п.п. 4.5).
- ГОСТ 24452–80 Бетоны. Методы определения призменной прочности, модуля упругости и коэффициента Пуассона (п.4.6)
- ГОСТ 24544–81 Бетоны. Методы определения деформации усадки и ползучести (п.4.2)
- ГОСТ 12730.5 –2018 Бетоны. Методы определения водонепроницаемости (п.4.4)
- ГОСТ 13015.0 –2012 Конструкции и изделия бетонные и железобетонные сборные. Общие технологические требования (п.2.7, 2.12)
- ГОСТ 13015.1 –2012 Изделия бетонные и железобетонные для строительства. Общие технические требования. Правила приемки, маркировки, транспортирования и хранения (п.3.1)
- ГОСТ 13015.2 –2012 Конструкции и изделия бетонные и железобетонные сборные. Маркировка (п.5.1)
- ГОСТ 13015.3 –2012 Конструкции и изделия бетонные и железобетонные. Документ о качестве (п.5.7)
- ГОСТ 17624 – 2012 Бетоны. Ультразвуковой метод определения прочности (п.4.1)
- ГОСТ 18105 – 2018 Бетоны. Правила контроля прочности (п.2.2, 2.7,4.1)
- ГОСТ 21718 –84 Материалы строительные. Диэлькометрический метод измерения влажности (п.4.7)
- ГОСТ 22690 –2015 Бетоны. Определение прочности механическими методами неразрушающего контроля (п.4.1)
- ГОСТ 26433.0 –85 Система обеспечения точности геометрических параметров в строительстве. Правила выполнения измерений (п.4.8)
- ГОСТ 26433.1 – 89 Система обеспечения точности геометрических параметров в строительстве. Правила выполнения измерений. Элементы заводского изготовления (п.4.8)
- ГОСТ 2.114 – 2016 ЕСКД Технические условия.
- ГОСТ 2.105 – 95 ЕСКД Общие требования к текстовым документам.
- ГОСТ 8267–93 «Щебень и гравий из плотных горных пород для строительных работ. Технические условия».

ГОСТ 24544–81 Бетоны. Методы определения деформации усадки и ползучести.

Руководство по определению расчетной стоимости и трудоемкости изготовления сборных железобетонных конструкций на стадии проектирования. –М.: НИИЭС Госстроя СССР, Стройиздат, 1975 (Актуализация: 01.02.2020. Раздел 2).

**Приложение 2**  
(обязательное)

**Перечень основных средств испытаний**

<b>Наименование, тип и марка</b>	<b>Кол-во</b>	<b>ГОСТ, ТУ или обозначение</b>	<b>Основные характеристики</b>
Пресс ПРГ–1–70	1	ГОСТ 310.4	Диапазон измерений: от 5 до 60 МПа
Прибор Вика ОГЦ–1	1	ГОСТ 310.3 п. 1	Диапазон определения: 15–35 %; Цена деления шкалы – 1 мм
Прибор Вика ОГЦ–1	1	ГОСТ 310.3 п. 2 ГОСТ 30744 п. 6	Диапазон определения: 00 час 45 мин. – 10 час 00 мин; Цена деления шкалы – 1 мм
Комплект сит ЛО–251	1	ГОСТ 310.2 ГОСТ 30744 п. 5	Диапазон определения: 100–900 м <sup>2</sup> /кг
Устройство УБ–40 для определения усадки бетона	1	ГОСТ 24544–81	Габаритные размеры 90x320x120 мм Масса, кг 2,5
Измеритель времени распространения ультразвука Пульсар 1.1	1	ГОСТ 17624 ГОСТ 22690–2015	УЗ колебания 5,0–20000 мкс
Низкотемпературный лабораторный морозильник LTF–85	1	ГОСТ 10060	Диапазон измерений: –30 / –60 °С
Машина разрывная для статических испытаний металлов Р–100	1	ГОСТ 10180 п.п. 4–7.3 ГОСТ 28570	Диапазон измерений: 1–100 МПа
Штангенциркуль ШЦ–150	1	ГОСТ 166–89	Диапазон измерений: 0–150 мм
Весы электронные платформенные AND GP–61KS	1	ГОСТ 24104	Диапазон измерений: 0,005–61кг

<b>Наименование, тип и марка</b>	<b>Кол-во</b>	<b>ГОСТ, ТУ или обозначение</b>	<b>Основные характеристики</b>
Влагомер строительных материалов ВСМ	1	ГОСТ 12730.2 ГОСТ 21718	Диапазон измерений: 0–23 %
Установка для испытания бетона на водонепроницаемость УВБ МГ4	1	ГОСТ 12730.5 п.п. 1,2	Диапазон давления: 0–1,2 МПа
Лабораторный круг истирания ЛКИ–3М	1	ГОСТ 13087 п.п. 4,5	Ср. радиус трения истирающего диска 170 мм;
Измеритель теплопроводности ИТП МГ4 «100»	1	ГОСТ 7076	Диапазон измерений: 0,03–1,0 Вт/мК
Прибор КП–134	1	ГОСТ 10181.1–81.	Диапазон измерений: 0–240 с
Конус	1	ГОСТ 10181.1–81.	Размер конуса: 300x100x200 мм
Лабораторный встряхивающий столик ЛВС	1	ГОСТ 10181 п. 7.4	Диапазон измерений: 0,0–1,2 %
Термометр метеорологический стеклянный ТН 2М	1	ГОСТ 10181 п. 8	Диапазон измерений: 0–360 °С Цена деления шкалы (°С): 1.00

**Приложение 3**  
Рекомендуемая форма протокола

**ПРОТОКОЛ**

испытания по пункту № *число*

Программы и методики (*вид испытаний*) испытаний  
*обозначение документа*

№ *число*      *число* *месяц* в *родительном падеже* 2020 г.

1. Объект испытания: *Наименование* *и обозначение в соответствии с основным конструкторским документом*
2. Цель испытания: проверка соответствия объекта испытания требованиям пункта № *число* технического задания: *Текст соответствующего пункта ТЗ.*
3. Дата начала испытания: *число* *месяц* в *родительном падеже* 2020 г.
4. Дата окончания испытания: *число* *месяц* в *родительном падеже* 2020 г.
5. Место проведения испытания:
6. Перечень средств измерений и испытательного оборудования

Перечень средств измерений и испытательного оборудования:

Наименование оборудования	Заводской номер	Номер сертификата о поверке	Дата поверки

7. Результаты испытания:

Наименование параметра	Ед. изм.	Номера пунктов		Требования к параметру	Измеренное значение
		программы испытаний	методика испытаний		

8. Замечания и рекомендации:

9. Выводы:

9.1 Объект испытания *наименование объекта* выдержал (не выдержал) испытание по пункту № *число* Программы и методики *обозначение документа*.

9.2 Объект испытания *наименование* соответствует (*не соответствует*) требованиям пункта № *число* технического задания.

Испытание проводили:

От *наименование организации*  
в *родительном падеже*  
должность

*И.О. Фамилия*

От *наименование организации*  
в *родительном падеже*  
должность

*И.О. Фамилия*



**Приложение Б**

**Акт изготовления экспериментальных образцов композитов (бетонов и растворов)**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
«Комплексный научно–исследовательский институт  
имени Х.И. Ибрагимова Российской академии наук» (КНИИ РАН)



«УТВЕРЖДАЮ»  
Директор КНИИ РАН  
Батаев Д.К–С.  
«26.» 06. 2020 г.

**АКТ № 1 от 26.06.2020 г.**  
**изготовления экспериментальных образцов композитов**  
**(бетонов и растворов)**

Мы, нижеподписавшиеся, члены приемочной комиссии в составе главного научного сотрудника лаборатории металлов, сплавов и композиционных материалов КНИИ РАН Муртазаева Сайд–Альви Юсуповича (председатель комиссии), старшего научного сотрудника лаборатории металлов, сплавов и композиционных материалов КНИИ РАН Саламановой Мадины Шахидовны (член комиссии) и лаборанта–исследователя КНИИ РАН Юсупова Сулима Султановича (член комиссии), составили настоящий акт о том, что в соответствии с ТУ 236410–001–45267841–2020 Строительные композиты с использованием бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья и Лабораторного технологического регламента на производство бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья в период с 23.06.2020 г. по 26.06.2020 г. в КНИИ РАН (получатель субсидии) изготовлены экспериментальные образцы строительных композитов (бетоны и строительные растворы) в следующих объемах:

- бетонная смесь марки БСТ В40 ПЗ F400 W6 – 7 м<sup>3</sup>;
- смесь растворная штукатурная М150 и М75, Пк2 – 3 м<sup>3</sup>.

Полученная бетонная смесь соответствовала требованиям ГОСТ 7473–2010 Смеси бетонные. Технические условия, а растворная смесь – ГОСТ 28013–98 Растворы строительные. Общие технические условия.

Экспериментальные образцы строительных композитов (бетоны и строительные растворы) получены с использованием бесклинкерного вяжущего щелочного затворения, состоящего из аспирационной пыли, клинкерной пыли и

микрокремнезема, в качестве щелочного затворителя применяли водный раствор натриевого жидкого стекла и гидроксида натрия.

Подвижность бетонной смеси по осадке конуса составила  $12\pm 2$  см, а растворной смеси – по погружению конуса (Пк) составила  $7\pm 2$  см.

Технология и составы бетонной и растворной смесей разработаны в рамках исследований по реализации научного проекта № 05.607.21.0320. "Разработка технологии новых строительных композитов на бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием некондиционного природного и вторичного сырья".

Полученные экспериментальные образцы строительных композитов (бетонные смеси и строительные растворы) характеризовались достаточно высокой однородностью, стабильностью составов и свойств во времени, а также хорошей адгезией и стойкостью к седиментации (расслоению).

Приемочная комиссия установила срок проверки факта изготовления образцов – 26.06.2020 г.

Приемочная комиссия:

Председатель:

Г.н.с лаборатории металлов, сплавов  
и композиционных материалов КНИИ РАН

С-А.Ю. Муртазаев

Члены комиссии:

С.н.с лаборатории металлов, сплавов  
и композиционных материалов КНИИ РАН

М.Ш. Саламанова

Лаборант–исследователь КНИИ РАН

С.С. Юсупов

## Приложение В

### Протокол испытаний технологии получения и экспериментальных образцов композитов (бетонов и растворов)

Научно-исследовательский центр коллективного пользования  
«Нанотехнологии и наноматериалы»  
Испытательная лаборатория строительных материалов и конструкций  
ГГНТУ им. акад. М.Д. Миллионщикова

Россия, Чеченская Республика, г. Грозный, пр-кт А. Кадырова, 30  
Номер записи в реестре аккредитованный лиц: RA.RU.21AI35

#### ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ № 1 от 11.08.2020 г. технологии получения и экспериментальных образцов композитов (бетонов и растворов)

1. Объект испытания: *технология получения и экспериментальные образцы композитов (бетонов и растворов), полученные согласно акту № 1 от 26.06.2020 г изготовления экспериментальных образцов композитов (бетонов и растворов) в количестве:*

№ п/п	Вид контрольного образца	Размеры контрольного образца, мм	Количество контрольных образцов, шт.	Условное обозначение образцов	Исследуемый показатель
1.	Куб	100x100x100	12	23.06.2020, БСТ В40, Рсж	Прочность бетона при сжатии
2.	Куб	70x70x70	12	25.06.2020, М150, Рсж	Прочность раствора при сжатии
3.	Призма	100x100x400	6	23.06.2020, БСТ В40, усадка	Усадка бетона
4.	Куб	100x100x100	12	24.06.2020, БСТ В40, F	Морозостойкость бетона
5.	Куб	100x100x100	12	25.06.2020, М150, F	Морозостойкость раствора
6.	Параллелепипед	500x500x100	9	26.06.2020, М150, адгезия	Адгезия раствора
7.	Призма	100x100x400	6	25.06.2020, БСТ В40, Еупр	Модуль упругости бетона
8.	Призма	20x20x100	12	24.06.2020, БСТ В40, К(кисл.)	Кислотостойкость бетона

2. Цель испытания: проверка соответствия объекта испытания требованиям пункта 4.2 и 4.3 Технического задания:

4.2 Требования к показателям назначения, техническим характеристикам научно-технических результатов ПНИЭР:

Основные требования к технологии по производству новых строительных композитов на основе бесклнкерных вяжущих щелочной активации:

- необходимость изготовления бесклнкерных вяжущих щелочной активации непосредственно в зоне формирования строительных композитов;
- необходимость одновременного перемешивания всех компонентов



(высокодисперсный порошок, щелочной затворитель) до получения гомогенной композиции бесклинкерного вяжущего;

- необходимость виброуплотнения строительных композитов на бесклинкерных вяжущих щелочной активации на основе некондиционного природного и вторичного сырья;

- необходимость использования щелочного затворителя для получения бесклинкерных вяжущих;

- воспроизводимость - не менее 75%;

- коэффициент применяемости сырья - не менее 75%;

- доля технологических потерь щелочного затворителя - не более 0,5%;

- доля технологических отходов - не более 1,5%.

Основными техническими характеристиками экспериментальных образцов композитов (бетонов и растворов) на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья являются:

- высокие физико-механические свойства за счет комплексного действия активных центров кристаллизации на высокодисперсном минеральном компоненте и щелочного затворителя, предполагаемые показатели предела прочности при сжатии - не менее 60 МПа;

- улучшенные деформативные показатели обусловлены формированием прочного геополлимерного камня, представленного каркасным алюмосиликатом затворенным щелочной средой с образованием трехмерного алюмосиликатного гидрогеля, усадка разрабатываемых композитов - не более 0,4 мм/м, морозостойкость - не менее F300 в зависимости от класса по прочности на сжатие, модуль упругости - не менее  $30 \cdot 10^3$  МПа;

- высокая кислотостойкость за счет наличия в составе бесклинкерного вяжущего кислотных оксидов - не менее 95 %;

- малая себестоимость в сравнении с традиционными композитами соответствующего класса, должна быть меньше как минимум на 20%.

#### 4.3 Требования к объектам экспериментальных ПНИЭР:

Требования по составу экспериментальных образцов композитов (бетонов и растворов) на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья:

- число компонентов в смеси бесклинкерных вяжущих - не более 2;

- число компонентов в смеси строительных композитов - не более 7;

- расход минерального порошка на основе местного некондиционного природного и вторичного сырья в составе строительных композитов - не более 250 кг/м<sup>3</sup>;

- расход щелочного затворителя в составе бесклинкерного вяжущего на 1 м<sup>3</sup> строительного композита - не более 100 л/м<sup>3</sup>.

3. Дата начала испытания: 27.07.2020 г.

4. Дата окончания испытания: 10.08.2020 г.

5. Место проведения испытания: Испытательная лаборатория строительных материалов и конструкций Научно-исследовательского центра коллективного пользования «Нанотехнологии и наноматериалы» ГНГУ им. акад. М.Д. Миллионщикова

6. Перечень средств измерений и испытательного оборудования представлен в таблице 1.

Таблица 1 - Перечень средств измерений и испытательного оборудования:

Наименование оборудования	Заводской номер	Номер сертификата о поверке	Дата поверки
Машина разрывная для статических испытаний металлов (бетонов и др. материалов) Р-100	№ 1956	0401В/20	29.04.2020

Пресс для испытаний на сжатие «Щелкунчик»	№ 0230	0165/20	29.04.2020
Измеритель прочности бетона ИПС-МГ4.03	№ 5957	0167/20	29.04.2020
Штангенциркуль ШЦ-150	№ 051003619	0311Б/20	14.02.2020
Весы электронные платформенные AND GP-61KS	№ 14714662	0310Б/20	14.02.2020
Измеритель (влажномер) влажности электронный МГ-4Б	№ 5042	0314Б/20	17.02.2020
Измеритель времени распространения ультразвука Пульсар 1.1	№ 163	729961	07.04.2020
Измеритель адгезии (Адгезиметр) E142	№ E142/AB/0017	0057	14.02.2020
Измеритель усадки бетона УБ-40	№ 2243	20-03-2549	10.07.2020
Низкотемпературный лабораторный морозильник LTF-85	№ 20191171113	0093	25.02.2020

7. Результаты испытаний экспериментальных образцов композитов (бетонов и растворов) представлены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2 - Результаты испытаний экспериментальных образцов композитов (бетонов и растворов)

№ п/п	Наименование параметра	Ед. изм.	Номера пунктов		Требования к параметру	Измеренное значение
			программы испытаний*	методика испытаний		
1.	Прочность бетона при сжатии в возрасте 7 суток	МПа	-	ГОСТ 10180-2012	Не нормируется	20,1
2.	Прочность бетона при сжатии в возрасте 28 суток	МПа	п. 4.2	ГОСТ 10180-2012	Не менее 60	64,1
3.	Прочность раствора при сжатии в возрасте 7 суток	МПа	-	ГОСТ 10180-2012	Не нормируется	12,5
4.	Прочность раствора при сжатии в возрасте 28 суток	МПа	-	ГОСТ 10180-2012	Не нормируется	16,9
5.	Усадка бетона	мм/м	п. 4.3	ГОСТ 24544-81	Не более 0,4	0,22
6.	Морозостойкость бетона	циклы	п. 4.3	ГОСТ 10060-2012	Не менее F300	F400
7.	Морозостойкость раствора	циклы	-	ГОСТ 10060-2012	Не нормируется	F50
8.	Адгезия раствора	МПа	-	ГОСТ Р 58277-2018	Не нормируется	0,81



9.	Модуль упругости бетона	МПа	п. 4.3	ГОСТ 24452-80	Не менее $30 \cdot 10^{-3}$	$35,4 \cdot 10^{-3}$
10.	Кислотостойкость бетона	%	п. 4.4	ГОСТ 25246-82	Не менее 95	95,8
11.	Себестоимость бетона (экономический эффект)	%	п. 4.5	-	Не менее 20	34-44 (в зависимости от состава)
12.	Воспроизводимость	%	п. 4.1	ГОСТ Р ИСО 5725-1	не менее 75	76,2
13.	Коэффициент применяемости сырья	%	п. 4.1	ГОСТ 30167-2014	не менее 75	85,7
14.	Доля технологических потерь щелочного затворителя	%	п. 4.1	ГОСТ 30167-2014	не более 0,5	0,3
15.	Доля технологических отходов	%	п. 4.1	ГОСТ 30167-2014	не более 1,5	0,1
16.	Число компонентов в смеси бесклинкерных вяжущих	ед	п. 4.6.1	-	не более 2	2
17.	Число компонентов в смеси строительных композитов	ед	п. 4.6.2	-	не более 7	7
18.	Расход минерального порошка на основе местного некондиционного природного и вторичного сырья в составе строительных композитов	кг/м <sup>3</sup>	п. 4.6.3	-	не более 250	38
19.	Расход щелочного затворителя в составе бесклинкерного вяжущего на 1 м <sup>3</sup> строительного композита	л/м <sup>3</sup>	п. 4.6.4	-	не более 100	85,6

\* - 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

Таблица 3 – Первичные данные испытаний

№ п/п из табл. 2	Наименование параметра	Условное обозначение образцов	Фактические размеры образца, мм			Масса образца, г	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	
			ширина	высота	длина		отдельного образца	среднее значение
1	Прочность бетона при сжатии в возрасте 7 суток	23.06.2020, БСТ В40, Рсж	100	100	100	2282	2282	2286
			100	100	100	2292	2292	
			101	100	100	2291	2268	
			100	100	99	2280	2303	
			100	100	100	2265	2265	
			100	100	100	2305	2305	
2	Прочность бетона при сжатии в возрасте 28 суток	23.06.2020, БСТ В40, Рсж	100	100	100	2258	2258	2278
			100	101	100	2302	2279	
			100	100	100	2268	2268	
			100	100	100	2271	2271	
			100	100	99	2281	2304	
			99	100	100	2265	2288	
3	Прочность раствора при сжатии в возрасте 7 суток	25.06.2020, М150, Рсж	70	70	70	650	1895	1942
			70	70	70	658	1918	
			70	70	70	666	1942	
			70	70	70	659	1921	
			70	70	70	672	1959	
			70	70	70	692	2017	
4	Прочность раствора при сжатии в возрасте 28 суток	25.06.2020, М150, Рсж	70	70	70	645	1880	1929
			70	70	70	655	1910	
			70	70	70	660	1924	
			70	70	70	642	1872	
			70	70	70	680	1983	
			70	70	70	688	2006	
5	Усадка бетона	23.06.2020, БСТ В40, усадка	100	100	400	9158	2290	2289
			100	100	400	9188	2297	
			100	100	400	9155	2289	
			100	100	401	9200	2294	
			100	100	400	9095	2274	
			100	100	400	9157	2289	
6	Морозостойкость бетона	24.06.2020, БСТ В40, F	100	100	100	2285	2285	2276
			100	100	100	2265	2265	
			100	100	100	2267	2267	
			100	100	100	2278	2278	

			100	100	100	2300	2300		
			100	101	100	2281	2258		
			100	100	100	2288	2288		
			100	100	100	2305	2305	2279	
			100	100	100	2291	2291		
			100	100	100	2268	2268		
			101	100	99	2269	2269		
			100	100	100	2255	2255		
			100	100	100	1922	1922		1933
			100	100	100	1935	1935		
			100	100	100	1950	1950		
			100	100	100	1935	1935		
			100	100	100	1912	1912		
7	Морозостойкость раствора	25.06.2020, М150, F	100	100	100	1944	1944	1938	
			100	100	99	1928	1947		
			100	100	100	1912	1912		
			100	100	100	1945	1945		
			100	100	100	1955	1955		
			100	100	100	1948	1948		
			100	100	100	1922	1922		
8	Адгезия раствора	26.06.2020, М150, адгезия	-*	-	-	-	-	-	
9	Модуль упругости бетона	25.06.2020, БСТ В40, Еупр	100	100	400	9160	2290	2291	
			100	100	401	9158	2284		
			100	100	400	9163	2291		
			100	100	400	9147	2287		
			99	100	400	9155	2312		
			100	100	400	9137	2284		
10	Кислотостойкость бетона	24.06.2020, БСТ В40, К(кисл.)	20	20	100	91	2263	2267	
			20	20	100	90	2240		
			20	20	100	91	2275		
			20	20	100	91	2263		
			20	20	100	89	2235		
			20	20	100	93	2325	2259	
			20	20	100	90	2250		
			20	20	100	92	2293		
			20	20	100	91	2280		
			20	20	100	90	2240		
			20	20	100	90	2258		
			20	20	100	89	2233		

\* - указанные характеристики не определяются для данного показателя.



Иные требования п.4.2 Технического задания:

- 1) Необходимость изготовления бесклинкерных вяжущих щелочной активации непосредственно в зоне формования строительных композитов - выполняется;
- 2) Необходимость одновременного перемешивания всех компонентов (высокодисперсный порошок, щелочной затворитель) до получения гомогенной композиции бесклинкерного вяжущего - выполняется;
- 3) Необходимость виброуплотнения строительных композитов на бесклинкерных вяжущих щелочной активации на основе некондиционного природного и вторичного сырья - выполняется;
- 4) Необходимость использования щелочного затворителя для получения бесклинкерных вяжущих - выполняется;

8. Замечания и рекомендации:

- 1) Для улучшения показателя сохраняемости строительных композитов (бетонов и растворов) по времени рекомендуется использовать специальные добавки-замедлители, позволяющие контролировать сроки твердения и динамику набора прочности композитов;
- 2) Замечания к технологии получения строительных композитов (бетонов и растворов) и экспериментальным образцам отсутствуют.

9. Выводы:

1) Объект испытания - *Технология получения и экспериментальные образцы композитов (бетонов и растворов)* - выдержал испытание по пункту 4 Программы 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.

2) Объект испытания – *Технология получения и экспериментальные образцы композитов (бетонов и растворов)* – соответствует требованиям пунктов 4.2 и 4.3 Технического задания.

Испытание проводили:

С.н.с лаборатории металлов, сплавов и композиционных материалов КНИИ РАН, доцент, к.т.н.



М.Ш. Саламанова

Заведующий испытательной лабораторией строительных материалов и конструкций ГГНТУ




## Приложение Г

### Акты внедрения опытно–промышленной партии строительных композитов (бетонов и растворов)

Общество  
с ограниченной  
ответственностью  
«ПГС-85»

Чеченская Республика, г. Грозный,  
ул. Фрунзе дом 6

ФГБУН «Комплексный научно-  
исследовательский институт имени  
Х.И. Ибрагимова Российской  
академии наук»

Чеченская Республика, г. Грозный,  
Старопромысловское шоссе 21а

#### АКТ № 1 от 09.10.2020 г.

опытно-промышленного внедрения строительных растворов  
на бесклинкерных вяжущих щелочной активации

Мы, нижеподписавшиеся, генеральный директор ООО «ПГС-85» Лабазанов Руслан Рамзанович, с одной стороны, и главный научный сотрудник лаборатории металлов, сплавов и композиционных материалов КНИИ РАН Муртазаев Сайд-Альви Юсупович и старший научный сотрудник лаборатории металлов, сплавов и композиционных материалов КНИИ РАН Саламанова Мадина Шахидовна, с другой стороны, составили настоящий акт о нижеследующем.

В период с 23.09.2020 г. по 07.10.2020 г. в соответствии с ТУ 236410-001-45267841-2020 «Строительные композиты с использованием бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья» и Лабораторным технологическим регламентом на производство бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья были проведены строительные работы в помещениях подземного этажа и подземном паркинге жилого многоквартирного комплекса, расположенного по адресу: г.Грозный, ул. Анисимова дом 33. В помещениях подземного пространства были проведены отделочные работы по оштукатуриванию железобетонных стен и газобетонных перегородок опытно-производственной партией растворной смеси марки РСТ М150 и М75 Пк2, с использованием бесклинкерного вяжущего щелочного затворения, состоящего из аспирационной пыли, клинкерной пыли и микрокремнезема, в качестве щелочного затворителя применяли водный раствор натриевого жидкого стекла и гидроксида натрия. Подвижность растворной смеси по погружению конуса составила  $6 \pm 1$  см. Полученная растворная смесь соответствовала требованиям ГОСТ 28013-98. Растворы строительные. Общие технические условия.

Приемочная комиссия:

Генеральный директор ООО «ПГС-85»

Р.Р. Лабазанов

Г.н.с лаборатории металлов, сплавов  
и композиционных материалов, КНИИ РАН

С-А.Ю. Муртазаев

С.н.с лаборатории металлов, сплавов  
и композиционных материалов, КНИИ РАН

М.Ш. Саламанова





Общество  
с ограниченной  
ответственностью  
«Строй Групп»

Чеченская Республика, г. Грозный,  
ул. Индустриальная 75

ФГБУН «Комплексный научно-  
исследовательский институт имени  
Х.И. Ибрагимова Российской  
академии наук»

Чеченская Республика, г. Грозный,  
Старопромысловское шоссе 21а

**АКТ № 2 от 10.10.2020 г.**

опытно-промышленного внедрения строительной продукции  
на бесклинкерных вяжущих щелочной активации

Мы, нижеподписавшиеся, генеральный директор ООО «Строй Групп» Кадаев Руслан Павлович, с одной стороны, и главный научный сотрудник лаборатории металлов, сплавов и композиционных материалов КНИИ РАН Муртазаев Сайд-Альви Юсупович и старший научный сотрудник лаборатории металлов, сплавов и композиционных материалов КНИИ РАН Саламанова Мадина Шахидовна, с другой стороны, составили настоящий акт о нижеследующем.

В период с 22.08.2020 г. по 06.09.2020 г. в соответствии с ТУ 236410-001-45267841-2020 «Строительные композиты с использованием бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья» и Лабораторным технологическим регламентом на производство бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья была выпущена опытно-промышленная партия бордюрного дорожного и тротуарного камня из бетонной смеси марки БСТ В20 ПЗ F300 W6, с использованием бесклинкерного вяжущего щелочного затворения, состоящего из аспирационной пыли, клинкерной пыли и микрокремнезема, в качестве щелочного затворителя применяли водный раствор натриевого жидкого стекла и гидроксида натрия.

Бордюрный камень - как разделитель между проезжей частью и тротуаром был внедрен при благоустройстве в г. Грозного более 10 тыс. пог. м. по ул. Грибоедова, Лорсанова, Маяковского и др. Тротуарные бордюрные камни использовались для зонирования и художественного оформления отдельных элементов ландшафта (клумб) по ул. Митаева, Нефтяников, Садовая. Экономический эффект за счет бесклинкерной технологии составит, ориентировочно, на ООО «Строй Групп» - 2,050 млн. рублей в год. Обследование эксплуатируемых опытных участков в октябре 2020 года показало, что видимых изменений не обнаружено, бетонные изделия находятся в хорошем состоянии.

Приемочная комиссия:


Генеральный директор ООО «Строй Групп»



Р.П. Кадаев



Г.н.с лаборатории металлов, сплавов  
и композиционных материалов, КНИИ РАН  
С.н.с лаборатории металлов, сплавов  
и композиционных материалов, КНИИ РАН



С-А.Ю. Муртазаев

М.Ш. Саламанова

**ГУП Грозненский завод  
железобетонных конструкций**

Чеченская Республика, г. Грозный,  
улица Исмаилова, 17

**ФГБУН «Комплексный научно-  
исследовательский институт имени  
Х.И. Ибрагимова Российской  
академии наук»**

Чеченская Республика, г. Грозный,  
Старопромысловское шоссе 21а

**АКТ № 3 от 08.12.2020 г.**

опытно-промышленного внедрения строительной продукции  
на бесклинкерных вяжущих щелочной активации

Мы, нижеподписавшиеся, генеральный директор ГУП Грозненский завод железобетонных конструкций Муслимов Яраги Ризванович, с одной стороны, и главный научный сотрудник лаборатории металлов, сплавов и композиционных материалов КНИИ РАН Муртазаев Сайд-Альви Юсупович и старший научный сотрудник лаборатории металлов, сплавов и композиционных материалов КНИИ РАН Саламанова Маина Шахидовна, с другой стороны, составили настоящий акт о нижеследующем.

В период с 20.08.2020 г. по 28.10.2020 г. в соответствии с ТУ 236410-001-45267841-2020 «Строительные композиты с использованием бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья» и Лабораторным технологическим регламентом на производство бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья была выпущена опытно-промышленная партия колодезной системы, состоящая из стенового кольца и днища, из бетонной смеси марки БСТ В20 ПЗ F300 W6, с использованием бесклинкерного вяжущего щелочного затворения, состоящего из аспирационной пыли, клинкерной пыли и микрокремнезема, в качестве щелочного затворителя применяли водный раствор натриевого жидкого стекла (силикатный модуль 2,8 и плотность 1,42 см<sup>3</sup>) и гидроксида натрия (20% раствор, плотность 1,25 см<sup>3</sup>).

Колодезная система внедрялась для устройства круглых колодцев подземных канализационных сетей в частных домовладениях г. Грозного, Байсангуровского района по ул. Висаитова, Заречная, Строительная, Сахарова. Обследование эксплуатируемых опытных участков в декабре 2020 года показало, что видимых изменений не обнаружено, строительная продукция находится в хорошем состоянии.

Приемочная комиссия:

Директор ГУП ГЗЖБК



Я.Р. Муслимов

Г.н.с лаборатории металлов, сплавов  
и композиционных материалов, КНИИ РАН

С-А.Ю. Муртазаев

С.н.с лаборатории металлов, сплавов  
и композиционных материалов, КНИИ РАН

М.Ш. Саламанова



Общество  
с ограниченной  
ответственностью  
«Успех»

Чеченская Республика, г.  
Гудермес, вдоль трассы «Кавказ»  
М-29

ФГБУН «Комплексный научно-  
исследовательский институт имени  
Х.И. Ибрагимова Российской  
академии наук»

Чеченская Республика, г. Грозный,  
Старопромысловское шоссе 21а

**АКТ № 4 от 30.04.2021 г.**

опытно-промышленного внедрения строительной продукции  
на бесклинкерных вяжущих щелочной активации

Мы, нижеподписавшиеся, генеральный директор ООО «Успех» Аласханов Арби Хамидович, с одной стороны, и главный научный сотрудник лаборатории металлов, сплавов и композиционных материалов КНИИ РАН Муртазаев Сайд-Альви Юсупович и старший научный сотрудник лаборатории металлов, сплавов и композиционных материалов КНИИ РАН Саламанова Мадина Шахидовна, с другой стороны, составили настоящий акт о нижеследующем.

В период с 13.04.2021 г. по 30.04.2021 г. в соответствии с ТУ 236410-001-45267841-2020 «Строительные композиты с использованием бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья» и Лабораторным технологическим регламентом на производство бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья была внедрена опытно-промышленная партия товарной бетонной смеси марки БСТ В40 ПЗ F400 W8, с использованием бесклинкерного вяжущего щелочного затворения, состоящего из аспирационной пыли, клинкерной пыли и микрокремнезема, в качестве щелочного затворителя применяли водный раствор натриевого жидкого стекла и гидроксида натрия.

В рамках реализации нацпроекта «Жилье и городская среда» проводились работы по благоустройству зон отдыха г. Шали, более 10 м<sup>3</sup> бетонной смеси уложено для устройства монолитных дорожных покрытий по ул. Пушкина, Ивановская, Первомайская. Товарная бетонная смесь с подвижностью по осадке конуса 12±2 см характеризовались достаточно высокой однородностью, стабильностью составов и свойств во времени, а также хорошей адгезией и стойкостью к седиментации (расслоению), соответствовала требованиям ГОСТ 7473-2010 Смеси бетонные. Технические условия.

Приемочная комиссия:

Генеральный директор ООО «Успех»



А.Х. Аласханов

Г.н.с лаборатории металлов, сплавов  
и композиционных материалов, КНИИ РАН

С-А.Ю. Муртазаев

С.н.с лаборатории металлов, сплавов  
и композиционных материалов, КНИИ РАН

М.Ш. Саламанова

**Общество с ограниченной  
ответственностью «Водстрой»**

Чеченская Республика,  
г. Гудермес, ул. Шарипова, 20

**ФГБУН «Комплексный научно-  
исследовательский институт имени  
Х.И. Ибрагимова Российской  
академии наук»**

Чеченская Республика, г. Грозный,  
Старопромысловское шоссе 21а

**АКТ № 5 от 29.10.2021 г.**

опытно-промышленного внедрения строительной продукции  
на бесклинкерных вяжущих щелочной активации

Мы, нижеподписавшиеся, генеральный директор Общество с ограниченной ответственностью «Водстрой» Атаев Ахмад Магомедович, с одной стороны, и главный научный сотрудник лаборатории металлов, сплавов и композиционных материалов КНИИ РАН Муртазаев Сайд-Альви Юсупович и старший научный сотрудник лаборатории металлов, сплавов и композиционных материалов КНИИ РАН Саламанова Мадина Шахидовна, с другой стороны, составили настоящий акт о нижеследующем.

В период с 17.08.2021 г. по 23.08.2021 г. была внедрена опытно-промышленная партия товарной бетонной смеси марки БСТ В40 ПЗ F400 W8 (10 м<sup>3</sup>), с использованием бесклинкерного вяжущего щелочного затворения, состоящего из аспирационной пыли, клинкерной пыли и микрокремнезема, в качестве щелочного затворителя применяли водный раствор натриевого жидкого стекла (силикатный модуль 2,8; плотность 1,42 см<sup>3</sup>) и гидроксида натрия (20% раствор; плотность 1,25 см<sup>3</sup>) при реконструкции Аргунского гидроузла, где осуществлялось бетонирование блока №2 (зуба) водосливной плотины и устройство бетонной подготовки основания водобойного кольца на отметке – 285.20.

Визуально-инструментальное обследование участков бетонирования в октябре 2021 года показало, что класс проектного бетона соответствует, видимых изменений и дефектов не наблюдается, изготовленные бетонные конструкции находятся в хорошем состоянии.

Приемочная комиссия:

Директор ООО «Водстрой»

Г.н.с лаборатории металлов, сплавов  
и композиционных материалов, КНИИ РАН

С.н.с лаборатории металлов, сплавов  
и композиционных материалов, КНИИ РАН



А.М. Атаев

С.А.Ю. Муртазаев

М.Ш. Саламанова



Общество с ограниченной  
ответственностью «Рамстрой»

Чеченская Республика, г. Грозный,  
улица Айдамирова, дом 81, офис 1

ФГБУН «Комплексный научно-  
исследовательский институт имени  
Х.И. Ибрагимова Российской  
академии наук»

Чеченская Республика, г. Грозный,  
Старопромысловское шоссе 21а

**АКТ № 6 от 14.11.2021 г.**

опытно-промышленного внедрения строительной продукции  
на бесклинкерных вяжущих щелочной активации

Мы, нижеподписавшиеся, главный инженер ООО «Рамстрой» Абдулазимов Зураб Абуевич, с одной стороны, и главный научный сотрудник лаборатории металлов, сплавов и композиционных материалов КНИИ РАН Муртазаев Сайд-Альви Юсупович и старший научный сотрудник лаборатории металлов, сплавов и композиционных материалов КНИИ РАН Саламанова Мадина Шахидовна, с другой стороны, составили настоящий акт о нижеследующем.

На объекте «Строительство медицинской части ФКУ ИК-2 УФСИН России по Чеченской Республике, с. Чернокозово» в период с 10.10.2021 г. по 14.11.2021 г. в соответствии с ТУ 236410-001-45267841-2020 «Строительные композиты с использованием бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья» и Лабораторным технологическим регламентом на производство бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья была внедрена опытно-промышленная партия бетонной смеси марки БСТ В20 ПЗ F300 W6, с использованием бесклинкерного вяжущего щелочного затворения, состоящего из аспирационной пыли, клинкерной пыли и микрокремнезема, в качестве щелочного затворителя применяли водный раствор натриевого жидкого стекла (силикатный модуль 2,8 и плотность 1,42 см<sup>3</sup>) и гидроксида натрия (20% раствор, плотность 1,25 см<sup>3</sup>). С использованием бетонной смеси марки БСТ В20 ПЗ F300 W6 было проведено бетонирование монолитного пояса Мпм-1в объеме 6,2 м<sup>3</sup> и наружных лестниц Лм-3, Лм-4 в объеме 16,4 м<sup>3</sup>

Приемочная комиссия:

Главный инженер ООО «Рамстрой»

З.А. Абдулазимов

Г.н.с лаборатории металлов, сплавов  
и композиционных материалов, КНИИ РАН

С-А.Ю. Муртазаев

С.н.с лаборатории металлов, сплавов  
и композиционных материалов, КНИИ РАН

М.Ш. Саламанова



**Приложение Д**

**Технические условия на производство строительных композитов с использованием бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
«Комплексный научно-исследовательский институт  
имени Х.И. Ибрагимова Российской академии наук»

ОКПД2 23.64.10.110

Группа Ж13

**СОГЛАСОВАНО**Генеральный директор  
ООО «Успех»

к.т.н., доцент

 А.Х. Аласханов

«20» июня 2020

**УТВЕРЖДАЮ**

Директор КНИИ РАН,

д.т.н., проф.

Д.К.-С. Батаев


«20» июня 2020 г.

**Строительные композиты с использованием бесклинкерных  
вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного  
природного и вторичного сырья**


**Технические условия**  
ТУ 236410-001-45267841-2020  
Введены впервые

Дата введения 20.06.2020 г.

Срок действия неограничен

**РАЗРАБОТАНЫ:**Г.н.с лаборатории металлов, сплавов и  
композиционных материалов, проф., д.т.н. С-А.Ю. МургазаевС.н.с лаборатории металлов, сплавов и  
композиционных материалов КНИИ РАН,  
доцент, к.т.н. М.Ш. СаламановаДиректор НТЦКП «Современные  
строительные материалы и технологии»

УФНТУ, доцент, к.т.н.

 М.С. Сайдумов

Грозный 2020



Целевые приложения	<p>Настоящие технические условия разработаны в рамках исследований по реализации научного проекта № 05. 607.21.0320. "Разработка технологии новых строительных композитов на бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием некондиционного природного и вторичного сырья" получившего поддержку Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы». Уникальный идентификатор соглашения RFMTFI60719X0320.</p> <p>Настоящие Технические условия распространяются на приготовление бетонной и растворной смеси на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации для возведения сборно-монолитных и монолитных бетонных и железобетонных конструкций.</p> <p>Настоящие Технические условия распространяются на тяжелый бетон класса по прочности до В40 и строительный раствор М75-150 на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья, с низкой себестоимостью и улучшенными эксплуатационными и физико-механическими свойствами, предназначена для получения бетонных и растворных композитов, необходимых для создания долговечных конструктивных элементов зданий и сооружений, включая предварительно-напряженные элементы, в тех областях строительства, где не требуется реализация высоких функциональных свойств бетона и раствора на традиционном энергоемком портландцементе, и на тех участках строительства, где конструкция работает в кислых и агрессивных условиях.</p>												
Ссылка №													
Подпись и дата													
Имя № д/вкл													
Взаим. имя №													
Подпись и дата													
Имя № подл													
<b>1 ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ</b>													
<p>1.1 Основные требования к технологии по производству новых строительных композитов на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- необходимость изготовления бесклинкерных вяжущих щелочной активации непосредственно в зоне формования строительных композитов;</li> <li>- необходимость одновременного перемешивания всех компонентов (высокодисперсный порошок, щелочной затворитель) до получения однородной композиции бесклинкерного вяжущего;</li> <li>- необходимость виброуплотнения строительных композитов на бесклинкерных вяжущих щелочной активации на основе некондиционного природного и вторичного сырья;</li> </ul>													
<b>ТУ 236410-001-45267841-2020</b>													
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	Строительные композиты с использованием бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья. ТУ					Лит.	Лист	Листов	
Разраб.		Муртазаев С.А.Ю.		20.06.2020								2	14
Провер.		Сайдумов М.С.		20.06.2020									
Н. Контр.		Саламанова М.Ш.		20.06.2020									
Утверд.		Батаев Д.К.С.		20.06.2020						<b>КНИИ РАН</b>			



аспирационной и клинкерной пылей. Химический состав реакционных компонентов:

– 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.

Клинкерная и аспирационные пыли, собранные с электрофильтров вращающейся клинкерообжигательной печи и помольного оборудования имели удельную поверхность  $S_{уд} = 280 \text{ м}^2/\text{кг}$  и  $S_{уд} = 210 \text{ м}^2/\text{кг}$  соответственно. Окремненный мергель Веденского месторождения подвергали тонкому измельчению в вибрационной мельнице в течение 20 минут до  $S_{уд} = 526 \text{ м}^2/\text{кг}$  с последующим тепловым воздействием в муфельной печи для термоактивации в течение 2 часов.

Щелочные затворители применялись из гидроксида натрия, товарного жидкого натриевого стекла, синтезированных жидкостекольных связующих из некондиционных стекольных песков.

Гидроксид натрия производства РСО-А г. Владикавказ ООО «Форсе» (ГОСТ 4328-77 «Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия»), характеризующийся содержанием NaOH – не менее 98%. Насыпная плотность гидроксида натрия составляет 1030 кг/м<sup>3</sup>.

Натриевое жидкое стекло производства Московская обл. ООО «Тантал 4» из силикат-глыбы соответствует требованиям ГОСТ 13078 – 81 «Стекло натриевое жидкое. Технические условия», силикатный модуль 2,8, плотность 1420 кг/м<sup>3</sup>, вязкость 25 Па·с.

Пески Червленского, Шелковского и Алагирского месторождений, основные характеристики и показатели качества в соответствии с требованиями ГОСТ 8735-88.

Таблица 1 – Основные характеристики мелкого заполнителя

Кварцевый песок Червленского месторождения						
Наименование показателя	Значение показателя					
Размер сит, мм	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	< 0,16
Частные остатки, %	1,5	4,5	15,4	44,6	32,2	1,8
Полные остатки, %	1,5	6,0	21,4	66,0	98,2	
Модуль крупности	1,9 (мелкий)					
Содержание пылевидных и глинистых частиц, %	1,93					
Истинная плотность зерен, кг/м <sup>3</sup>	2621					
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	1532					
Пустотность песка, %	41,4					
Барханный песок Шелковского месторождения						
Размер сит, мм	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	< 0,16
Частные остатки, %	-	3,5	2,7	3,1	31,7	59
Полные остатки, %	-	3,5	6,2	9,3	41,0	

Име. № подл.	Име. № док.	Име. №	Име. № док.	Име. № подл.	Име. № док.
Подпись и дата	Подпись и дата	Подпись и дата	Подпись и дата	Подпись и дата	Подпись и дата

ТУ 236410-001-45267841-2020

Лист

4

Модуль крупности		0,6 (тонкий)					
Содержание пылевидных и глинистых частиц, %		5,4					
Истинная плотность зерен, кг/м <sup>3</sup>		2650					
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>		1390					
Пустотность песка, %		48					
Кварцевый песок Алагирского месторождения							
Наименование показателя		Значение показателя					
Зерновой состав песка	Размер сит, мм	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	< 0,16
	Частные остатки, %	18,3	12,3	25,8	30,5	10,5	2,6
	Полные остатки, %	18,3	30,6	56,4	86,9	97,4	
Модуль крупности		2,9					
Содержание пылевидных и глинистых частиц, %		0,83					
Истинная плотность зерен, кг/м <sup>3</sup>		2691					
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>		1472					
Класс песка по зерновому составу		1-й					
Пустотность песка, %		43,6					

Щебень гранитно-диабазовый фракций 5 – 20 мм Алагирского карьера из валунно-гравийных смесей соответствовал требованиям ГОСТ 8267-93 «Щебень и гравий из плотных горных пород для строительных работ. Технические условия».

Таблица 2– Качественные показатели щебня фр. 5-20 мм Алагирского месторождения

Наименование показателя		Значение показателя					
Зерновой состав щебня	Подбор сит, номер сита	1,25Д	Д	0,5(Д+d)	d	2,5	< 2,5
	Размер сит, мм	25	20	12,5	5	2,5	-
	Частные остатки, %	0	4,2	40,5	54,4	0,8	0,2
	Полные остатки, %	0	4,2	44,6	99,0	99,8	100
по ГОСТу 8267-93		до 0,5	до 10	30-60	90-100	95-100	-
Прочность щебня (марка по дробимости)	Фр. 5-10 мм	1200-1400					
	Фр. 10-20 мм	1200-1400					
Нас. плотность, кг/м <sup>3</sup>		1485					
Истин. плотность, кг/м <sup>3</sup>		2720					
Сред. плотность, кг/м <sup>3</sup>		2620					
Содержание дробленых зерен, %		92,5					

Подпись и дата
Име. № дубл
Дата име. №
Подпись и дата
Име. № подл

ТУ 236410-001-45267841-2020

Лист

5

Изм. Лист № докум. Подпись Дата

Содержание зерен пластинчатой (лещадной) и игловатой форм, %	9,2 Группа щебня 1
Содержание зерен слабых пород,	2,2
Содержание пылевидных и глинистых частиц, %	0,6
Содержание глины в комках, %	нет
Пустотность щебня, %	43,3
Истираемость щебня	И-1 (потеря по массе 20 %)
Морозостойкость щебня	F300

Минеральные тонкодисперсные порошки наполнители, полученные помолом в течение 20 минут в трубной шаровой мельнице из вулканического туфа  $S_{уд} = 420 \text{ м}^2/\text{кг}$ ; кремневого мергеля  $S_{уд} = 526 \text{ м}^2/\text{кг}$ ; тонкомолотого кирпичного боя  $S_{уд} = 485 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

Химический состав минеральных наполнителей:

– вулканический туф, % масс.:  $\text{MgO} = 0,20$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 13,57$ ;  $\text{SiO}_2 = 73,67$ ;  $\text{K}_2\text{O} = 6,00$ ;  $\text{CaO} = 1,79$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,52$ ;  $\text{TiO}_2 = 2,85$ ; ппп = 0,40.

– кремневый мергель, % масс.:  $\text{MgO} = 1,10$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,47$ ;  $\text{SiO}_2 = 28,7$ ;  $\text{Na}_2\text{O} = 1,09$ ;  $\text{CaO} = 61,53$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2,12$ .

– тонкомолотый кирпичный бой (ТКБ), % масс.:  $\text{MgO} = 1,79$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 15,28$ ;  $\text{SiO}_2 = 53,68$ ;  $\text{Na}_2\text{O} = 1,31$ ;  $\text{K}_2\text{O} = 2,60$ ;  $\text{CaO} = 10,81$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 7,88$ ;  $\text{TiO}_2 = 1,65$ ;  $\text{CO}_2 = 2,36$ ; ппп = 0,08.

Активная минеральная добавка – микрокремнезем Челябинского металлургического комбината. Химический состав микрокремнезема, % масс.:  $\text{SiO}_2 = 94,4 - 96,2$ ;  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 1,7 - 2,1$ ;  $\text{CaO} = 0,62 - 1,2$ ; ппп = 0,48 – 3,28. Удельная поверхность  $S_{уд} = 1620 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

Бетонная и растворные смеси готовились в бетоносмесительном узле, рецептуры и заданные характеристики формовочных смесей приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3 – Составы и свойства бетонных смесей и бетонов на основе бесклнкерных вяжущих щелочной активации

№ состава	Расход компонентов бетона, кг/м <sup>3</sup>						Расход ЩР, л/м <sup>3</sup>			Прочность, МПа		ОК, см	Усадка, мм/м	Модуль упругости, МПа · 10 <sup>-3</sup>	Класс бетона	Мрз, F
	АП	КП	П	Щ	ТКБ	МК	жидкое стекло $\rho = 1,42 \text{ г/см}^3$	едкий натр $\rho = 1,3 \text{ г/см}^3$	H <sub>2</sub> O	кубиковая	призмная					
1	231	116	745	1010	40	-	75,6	25,4	35	43,6	20,6	10	0,1	19,7	30	300

ТУ 236410-001-45267841-2020

Лист

6

Имя, № подл.	Подпись и дата
Взам, имя, №	Подпись и дата
Имя, № дубл.	Подпись и дата

Изм. Лист № докум. Подпись Дата



2	231	116	745	1010	35	-	78,8	26,2	37	44,2	28,1	10	0,1	24,6	30	300
3	231	116	745	1010	-	12	75,5	25,5	34	60,2	37,5	12	0,08	31,5	40	400
4	231	116	745	1010	-	17	75,4	25,4	34	63,7	40,2	12	0,08	35,0	40	400

Примечание: АП - аспирационная пыль; ТКБ – минеральный тонкодисперсный порошок из тонкомолотого кирпичного боя  $S_{уд} = 485 \text{ м}^2/\text{кг}$ ; КП - клинкерная пыль; ЩР – щелочной раствор; П – песок; Щ – щебень; МК – микрокремнезем; ОК – осадка конуса, см.

Таблица 4 – Составы и свойства строительных растворов на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации

№ состава	Состав	Расход компонентов растворной смеси, кг/м <sup>3</sup>									Характеристики растворной смеси			Марка раствора
		Минеральный порошок		Активный порошок		Мелкий заполнитель		Щелочной раствор			Плотность растворной смеси, кг/м <sup>3</sup>	Глубина погружения конуса, см	Сохраняемость, мин.	
		Вулканический туф	Мергель	Аспирационная пыль	Клинкерная пыль	Червленский песок	Барханский песок	жидкое стекло $\rho = 1,42 \text{ г/см}^3$	едкий натр $\rho = 1,3 \text{ г/см}^3$	H <sub>2</sub> O				
1.	1:2	38	-	285	57	1360	-	124	62	60	2059	6 (Пк2)	64	М150
2.	1:2	-	39	294	57	1360	-	120	60	59	2057	6 (Пк2)	62	
3.	1:2	38	-	290	57	-	1333	112	56	55	2006	7 (Пк2)	62	
4.	1:2	-	39	296	57	-	1333	110	55	54	2004	7 (Пк2)	61	М75
5.	1:3	17	-	127	25	1490	-	132	66	65	1998	4 (Пк2)	122	
6.	1:3	-	17	129	25	1490	-	131	65	64	1996	4 (Пк2)	121	
7.	1:3	17	-	133	25	-	1470	126	64	60	1974	5 (Пк2)	120	М75
8.	1:3	-	17	133	25	-	1470	127	63	61	1974	5 (Пк2)	119	

### 1.5 Технология приготовления бетонной и растворной смесей.

Этап доставки, приема и хранения компонентов бетонной смеси на основе бесклинкерного вяжущего щелочного затворения можно рассмотреть в следующей последовательности.

Минеральные твердые компоненты, входящие в состав бетонной (растворной) смеси из карьеров и мест сбора автомобильным транспортом, перевозятся на завод, где хранятся на складе закрытого типа при поставляемом сырье (вулканический туф, окремненный мергель, отходы кирпичного боя) с размером кусков не более 200 мм и в бункерах силосного типа при доставке добавки в виде порошка (аспирационная и клинкерная пыли). Оборудование склада состоит из: наклонного поворотного ленточного конвейера, мостового крана с грейферным захватом, а также пневморазгрузчика всасывающе-нагнетательного

Имя	№ докл	Подпись	и дата
Имя	№ докл	Подпись	и дата
Имя	№ докл	Подпись	и дата
Имя	№ докл	Подпись	и дата

ТУ 236410-001-45267841-2020

Лист

7

Изм. Лист № докум. Подпись Дата





Подача бетонной (растворной) смеси из бетоносмесительного узла к месту укладки может осуществляться с помощью бетононасоса или бадьями.

Способ и режимы бетонирования должны обеспечивать необходимую степень уплотнения. Рекомендуется виброуплотнение бетонной смеси осуществляемое с помощью глубинных или поверхностных вибраторов.

При обеспечении высокой подвижности бетонной смеси (более 20 см) допускается укладка бетонной смеси по литевой технологии без дополнительного виброуплотнения.

Растворная смесь виброуплотнению не подлежит, укладка производится с помощью специального оборудования.

Уход за уложенным в форму бетоном (раствором) осуществляется таким образом, чтобы поддержать свежесуложенный бетон (раствор) во влажном состоянии и предохранить его от сотрясений, каких-либо повреждений, ударов, а также от резких изменений температуры и быстрого высыхания в первые трое суток твердения.

Благоприятные условия твердения бетона обеспечиваются тепловлажностной обработкой. Режим ТВО: предварительное выдерживание 4 часа при 20°C; подъем температуры до 95°C и выдерживание в течение 6 часов; снижение температуры 3 часа.

## 2 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

2.1 Для создания безопасных условий труда при приготовлении строительных композитов с использованием бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья необходимо соблюдать требования СНиП 12-03-2001 Безопасность труда в строительстве. Часть 1. Общие требования и СНиП 12-04-2002 Безопасность труда в строительстве. Часть 2. Строительное производство.

2.2 К работам по подготовке материалов, приготовлению строительных композитов и производству работ допускаются лица, изучившие оборудование, установки и прошедшие инструктаж по технике безопасности.

2.3 Работа с добавками должна выполняться с учетом требований техники безопасности, изложенных в ТУ и ГОСТ на конкретные виды добавок и в "Руководстве по применению химических добавок в бетоне".

Не следует допускать к работе с добавками лиц с повреждением кожного покрова (ссадины, ожоги, царапины, раздражения), с поражением век и глаз.

2.4 В помещениях, где готовятся растворы добавок, определяются их качество и оптимальные дозировки, необходимо предусматривать приточно-вытяжную вентиляцию, а при необходимости - местные отсосы.

Запрещается принимать пищу в помещениях, где хранятся или готовятся добавки и их растворы.

Подпись и дата									
Имя, № д/вкл									
Взам, и/и, №									
Подпись и дата									
Имя, № подл									
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	ТУ 236410-001-45267841-2020				Лист
									9

При попадании добавок на кожные покровы их необходимо смыть теплой водой.

### 3 ТРЕБОВАНИЯ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

3.1 Исполнитель работ должен содержать место производства работ в чистоте и обеспечивает соответствующие сооружения для временного хранения всех видов отходов до момента их вывоза. Строительный мусор хранится только в специально отведённых для этого местах.

3.2 Все площадки и строения содержатся в чистоте и порядке. Весь рабочий персонал проинструктирован под роспись, с занесением в соответствующий журнал и проинформирован о требованиях к содержанию рабочего места и ответственности каждого за порядок на своём месте работы и отдыха.

3.3 Все отходы, опасные для здоровья, проходят окончательную утилизацию на соответствующих предприятиях или полигонах, согласованных с местной администрацией и контролирующими органами.

3.4 В целях минимизации негативного воздействия на животный и растительный мир в период производственных работ, исполнителем работ должны быть выполнены организационно-технические мероприятия:

- обеспечения производственной площадки индивидуальными, пассивными и активными противопожарными средствами, строгий контроль соблюдения правил противопожарной безопасности;
- сохранение почвенного покрова путем поддержания техники в исправном состоянии, исключение пролива нефтепродуктов на почву;
- работа техники только в границах отвода производственной площадки с использованием существующих подъездных путей;

3.5 Снижение запылённости воздуха, возникающей при производстве строительных композитов, достигается за счёт следующего:

- использование твердого или, как минимум, щебёночного покрытия дорог;
- регулярная очистка дорог и смачивание их, для предотвращения запылённости воздуха.
- не допускается сжигание отходов производства;
- запрещается использование озоноразрушающих агентов и фреонов в системах охлаждения и пожаротушения.

### 4 ПРАВИЛА ПРИЕМКИ

4.1 Смеси строительных композитов должны быть приняты по качеству и количеству техническим контролем производителя.

Имя, № подл	Имя, № дубл	Взам, имя, №	Подпись и дата	Подпись и дата						Лист
ТУ 236410-001-45267841-2020										



5.9 Водонепроницаемость бетона следует определять по ГОСТ 12730.0-78 и ГОСТ 12730.5-2018 на серии образцов, изготовленных из бетонной смеси рабочего состава.

5.10 Водопоглощение бетона блоков, предназначенных для применения в условиях воздействия агрессивной среды, следует определять в соответствии с требованиями ГОСТ 12730.0-78 и ГОСТ 12730.3-78 на серии образцов, изготовленных из бетонной смеси рабочего состава.

5.11 Адгезия раствора исследовалась согласно ГОСТ 31356-2013 Смеси сухие строительные на цементном вяжущем. Методы испытаний.

5.12 Свойства строительных растворов смесей и растворов определяли согласно ГОСТ 28013-98. Растворы строительные. Общие технические условия.

## 6 ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ И ХРАНЕНИЕ

6.1 Требования к транспортированию смеси строительных композитов следует принимать согласно СП 70.13330 с учетом следующих дополнительных требований:

- при транспортировании смесь строительных композитов должна предохраняться от влияния прямых солнечных лучей, атмосферных осадков, расслоения. В зимних условиях готовую смесь строительных композитов без противоморозных добавок необходимо предохранять от замерзания;

- транспортирование готовой смеси строительных композитов от места приготовления до места разгрузки следует осуществлять средствами, обеспечивающими сохранение заданных свойств данной смеси.

6.2 Запрещается транспортирование автосамосвалами подвижных смесей строительных композитов с удобоукладываемостью П1 и выше.

6.3 Максимальная продолжительность транспортирования готовой смеси строительных композитов не должна быть более времени сохраняемости ее свойств.

6.4 В зимних условиях максимальная продолжительность транспортирования готовой смеси строительных композитов должна устанавливаться с учетом темпа остывания при транспортировании.

6.5 Емкости, в которых перевозится смесь строительных композитов, должны очищаться и промываться после каждой рабочей смены и перед длительными (более 1 ч) перерывами в транспортировании.

6.6 Транспортирование подвижных и литых смесей строительных композитов необходимо осуществлять в автобетоносмесителях.

6.7 При применении автобетононасосов с распределительной стрелой или стационарных бетононасосов необходимо предусматривать следующие мероприятия:

Имя, № подл	Подпись и дата					ТУ 236410-001-45267841-2020	Лист
	Имя, № д/вкл						12
	Взам, и/и, №						
	Подпись и дата						
	Имя, № подл	Изм.	Лист	№ докум.	Подпись		







## Приложение Е

### Программа внедрения результатов работы в учебный процесс

Министерство науки и высшего образования РФ  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова  
Российской академии наук



«Утвердить»  
Директор КНИИ РАН  
Д.К.-С. Батаев  
«03» сентября 2020 г.

### ПРОГРАММА ВНЕДРЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ В УЧЕБНЫЙ ПРОЦЕСС,

полученные в рамках проекта «Разработка технологии новых строительных композитов на бесшликерных вяжущих щелочной активации с использованием некондиционного природного и вторичного сырья» (уникальный идентификатор проекта RFMEFI60719X0320) по Соглашению № 075-15-2019-1860 от 02.12.2019 года

#### Согласовано:

Первый проректор ГГНТУ  
д.т.н., проф.  
Гайрабеков И.Ф.  
«03» сентября 2020 г.



#### Разработано:

Г.н.с лаборатории металлов,  
сплавов и композиционных  
материалов КНИИ РАН, д.т.н.,  
проф.  
Муртазаев С-А.Ю.

С.н.с лаборатории металлов,  
сплавов и композиционных  
материалов КНИИ РАН, к.т.н.,  
доцент  
М.Ш. Саламанова

Грозный 2020



**Оглавление**

Определения, обозначения и сокращения .....	3
1. Общие положения .....	4
2. Выбор специальностей и дисциплин.....	6
3. Выбор формы, типа и места внедрения .....	9
4. Программа внедрения результатов работы .....	11

### **Определения, обозначения и сокращения**

В настоящей Программе применяют следующие определения, обозначения и сокращения:

НИР – научно-исследовательская работа

ПНИЭР – прикладные научные исследования и экспериментальные разработки

КНИИ РАН – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова Российской академии наук

ГГНТУ – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Грозненский государственный нефтяной технический университет имени академика М.Д. Миллионщикова»

ИСАиД – Института строительства, архитектуры и дизайна ГГНТУ

## 1. Общие положения

Представленная программа внедрения результатов работы в учебный процесс разработана в соответствии с п. 3.16 Технического задания и п. 2.11 Календарного плана.

Разработка программы внедрения результатов работы в учебный процесс проводится на основе результатов ПНИЭР по теме «Разработка технологии новых строительных композитов на бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием некондиционного природного и вторичного сырья», выполняемого в рамках Соглашения № 075-15-2019-1860 о предоставлении субсидии от 2 декабря 2019 г.

Целью разработки настоящей программы является внедрение полученных результатов ПНИЭР в учебный процесс для обеспечения их интеграции в учебно-образовательной деятельности вузов.

Задачами разработки программы внедрения результатов работы в учебный процесс являются:

- подготовка высококвалифицированных специалистов нового поколения, способных адаптироваться при развитии и реализации новых строительных технологий;
- реализация инновационных разработок, органично сочетающих передовой международный и отечественный опыт развития строительного материаловедения.

Реализация вышеуказанных задач требует планомерного обновления содержания образовательных программ через внедрение результатов научно-исследовательской деятельности.

Объектами внедрения являются разработки, подготовленные по результатам выполнения ПНИЭР.

Использование достижений ПНИЭР в образовательных программах вузов обеспечивает их высокий научно-методический уровень обучения, повышает заинтересованность обучающихся в приобретении знаний, а также приобщает обучающихся к таким формам научной деятельности, как

проектно-исследовательская работа, выступления на научных конференциях, участия в конкурсах научных работ, публикации в периодической печати, сборниках трудов, соавторство в представлении патентов.

Внедряемыми результатами ПНИЭР по содержанию могут быть:

- новые технологии производства строительных композитов;
- новые теоретические обобщения, выводы;
- новые методы и методики исследований;
- применение современной аппаратуры, новейших приборов и другие подходы, повышающие результаты научно-исследовательской деятельности.

## 2. Выбор специальностей и дисциплин

В связи с тем, что учебный процесс подчиняется учебным планам соответствующих направленностей (профилей) и специальностей, внедрение сводится к:

- выбору специальностей;
- выбору подходящих дисциплин;
- подготовке методического материала;
- апробации материала в дисциплине;
- подведению итогов апробации;
- при ее успешности и наличия положительного решения Ученого Совета университета – внедрению в учебный процесс;
- корректировке рабочих программ дисциплин с учетом результатов апробации и решения Ученого Совета.

Информация о реализуемых уровнях образования, о формах обучения, нормативных сроках обучения, сроке действия государственной аккредитации образовательных программ (при наличии государственной аккредитации), о языках, на которых осуществляется образование (обучение), представлена на официальном сайте (<https://gstou.ru/sveden/education/eduAccred/>) Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Грозненский государственный нефтяной технический университет имени академика М.Д. Миллионщикова» (далее ГГНТУ).

Внедрение результатов ПНИЭР осуществляется в рамках направленностей (профилей) и специальностей института строительства, архитектуры и дизайна (далее ИСАиД) ГГНТУ. Обучение в ИСАиД проводится по более 22 программам высшего образования всех уровней. Детальную информацию о некоторых из них можно получить на портале информационно-образовательных ресурсов (<http://edu.gstou.ru/>), где выложены учебно-методические комплексы (УМК) направленностей (профилей) и специальностей.

Схема взаимодействия подразделений ГГНТУ по вопросам внедрения результатов ПНИЭР в учебный процесс представлена на рисунке 1.

Учебные планы направленностей (профилей) и специальностей имеют в своем составе дисциплины, связанные с технологией производства строительных материалов и изделий, в которых и предполагается использовать результаты ПНИЭР по созданию новой технологии бесклнкерных вяжущих щелочной активации и строительных композитов на их основе с использованием некондиционного и вторичного сырья.

Результаты ПНИЭР включены в образовательные рабочие программы в дисциплинах «Вяжущие вещества», «Технология бетона, строительных материалов, изделий и конструкций», «Композитные строительные материалы», «Проектирование технологий строительных материалов, изделий и конструкций».

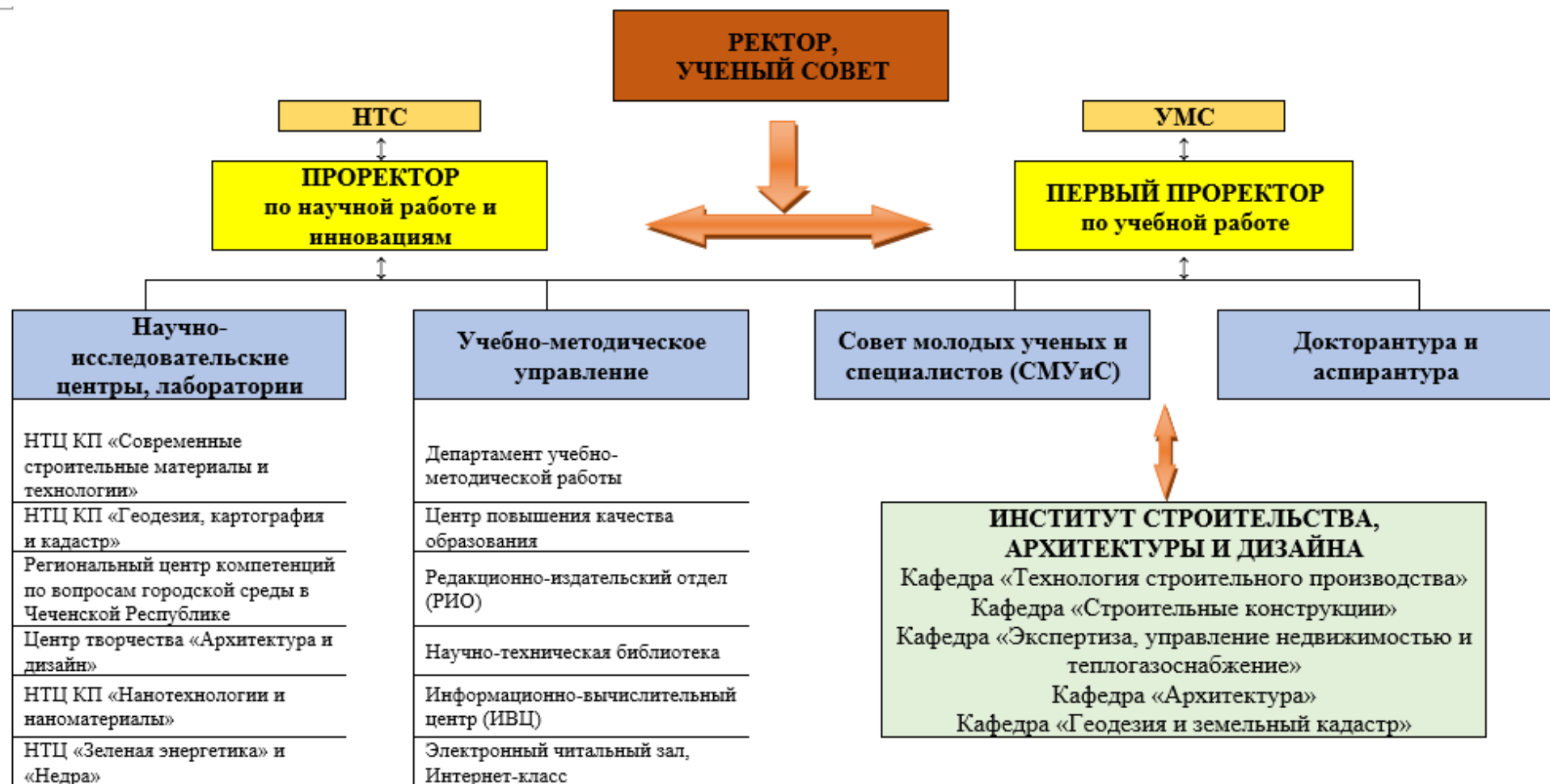


Рисунок 1 – Структура взаимодействия подразделений ГНТУ по вопросам внедрения результатов ПНИЭР в учебный процесс



### 3. Выбор формы, типа и места внедрения

В рамках дисциплин «Вяжущие вещества», «Технология бетона, строительных материалов, изделий и конструкций», «Композитные строительные материалы» для направленности 08.03.01 – Строительство, профиля: Производство строительных материалов, изделий и конструкций, для направленности 08.04.01 – Строительство, профиля: Технология строительных материалов, изделий и конструкций, «Проектирование технологий строительных материалов, изделий и конструкций» разработаны курсы лекционных занятий.

Тип внедрения – изменения в существующие дисциплины в виде новых лекционных занятий, которые на начало 2020-2021 учебного года подтверждены. В рабочих программах дисциплин включены:

- «Вяжущие вещества» – лекция «Особенности формирования структуры и свойств цементного камня с использованием вяжущих щелочного затворения» (4 часа);
- «Композитные строительные материалы» – лекция «Строительные композиты на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации» (2 часа);
- «Технология бетона, строительных материалов, изделий и конструкций» – лекция «Технология получения бетонных композитов на основе бесклинкерных вяжущих щелочного затворения» (4 часа, магистратура);
- «Проектирование технологий строительных материалов, изделий и конструкций» – лекция «Моделирование технологий и подбор рецептур строительных композитов на вяжущих щелочного затворения» (4 часа);
- «Технология высокофункциональных бетонов» – лекция «Композиты на основе жидкостекольных связующих» (2 часа, магистратура).

Перед внедрением в учебный процесс был подготовлен научно-методический материал, который прошел апробацию на лекциях соответствующих дисциплин в течение весеннего семестра 2019/2020 учебного года. Результаты апробации были доложены на Ученом Совете

ИСАиД, где было принято решение о внедрении результатов ПНИЭР в учебный процесс.

Дальнейшие действия определяются программой внедрения результатов ПНИЭР в соответствии с п.4 настоящей программы.

#### **4. Программа внедрения результатов работы**

В настоящее время отсутствует общепринятая методология внедрения результатов работы в систему профессиональных знаний, умений и навыков будущих специалистов. Вместе с тем активное использование результатов ПНИЭР в образовательном процессе позволит расширить число освоенных студентами компетенций, знаний, умений и навыков. Внедрение собственных результатов работы выпускающей кафедры позволит сблизить систему вузовского обучения и научные проблемы, активизировать познавательную деятельность студентов, создать предпосылки для использования результатов научно-исследовательской деятельности в учебном процессе.

В качестве основных форм внедрения результатов ПНИЭР в образовательный процесс предлагается следующее:

- разработка учебно-методических материалов по результатам работы для студентов;
- ознакомление студентов с основными направлениями научной деятельности, достижениями в области науки и техники, основными научными трудами в области ведущейся на кафедре НИР;
- использование материалов ПНИЭР в лекциях, семинарах, практических занятиях, конференциях и др.;
- участие студентов в выполнении научно-исследовательских работ совместно с сотрудниками;
- совместная подготовка студенческих научных докладов для выступления на конференциях и семинарах;
- выполнение студентами заданий по подготовке обзоров и реферированию научных трудов, патентному поиску и т. д.

**Приложение Ж**

**Лабораторный технологический регламент на производство  
бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием  
местного некондиционного природного и вторичного сырья**

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
«Комплексный научно-исследовательский институт  
имени Х.И. Ибрагимова Российской академии наук»**

**СОГЛАСОВАНО**

Генеральный директор

ООО «Успех»

к.т.н., доцент

*А.Х. Аласханов*  
А.Х. Аласханов

«20» июня 2020 г.



**УТВЕРЖДАЮ**

Директор КНИИ РАН,

д.т.н., проф.

*Д.К.-С. Батаев*  
Д.К.-С. Батаев

«20» июня 2020 г.



**ЛАБОРАТОРНЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ**  
производство бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием  
местного некондиционного природного и вторичного сырья

**РАЗРАБОТАНЫ:**

Г.н.с лаборатории металлов, сплавов и композиционных материалов, проф., д.т.н.

*С-А.Ю. Муртазаев*  
С-А.Ю. Муртазаев

С.н.с лаборатории металлов, сплавов и композиционных материалов КНИИ РАН,

доцент, к.т.н.

*М.Ш. Саламанова*  
М.Ш. Саламанова

Директор НТЦКП «Современные строительные материалы и технологии»

ГНТУ, доцент, к.т.н.

*М.С. Сайдумов*  
М.С. Сайдумов

Настоящий лабораторный технологический регламент разработан в рамках исследований по реализации научного проекта № 05. 607.21.0320. "Разработка технологии новых строительных композитов на бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием некондиционного природного и вторичного сырья" получившего поддержку Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы». Уникальный идентификатор соглашения RFMTFI60719X0320.

Технологический регламент разработан на производство бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья

Бесклинкерные вяжущие щелочной активации (БВЩА) предназначены для получения бетонных и растворных композитов, необходимых для создания долговечных конструктивных элементов зданий и сооружений, включая предварительно-напряженные элементы, в тех областях строительства, где не требуется реализация высоких функциональных свойств бетона и раствора на традиционном энергоемком портландцементе, и на тех участках строительства, где конструкция работает в кислых и агрессивных условиях.

## 1. ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОИЗВОДИМОЙ ПРОДУКЦИИ

Бесклинкерное вяжущее щелочной активации – это продукт, полученный в результате перемешивания следующих рационально подобранных компонентов: аспирационная пыль, клинкерная пыль, щелочной активатор твердения и различные добавки при необходимости. Полученное вяжущее будет отличаться от щелочных цементов такого типа высокой прочностью, водостойкостью и кислотостойкостью.

Химический состав реакционных порошков – отходов цементной промышленности:

– 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.

⊕ Таблица 1 – Свойства цементного теста на реакционных порошках

№	Показатели качества	Клинкерная пыль, S <sub>вд</sub> = 210 м <sup>2</sup> /кг		Аспирационная пыль, S <sub>вд</sub> = 280 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>
1	НГЦТ, %	50,0	30,0	72,5	42,0	70,0
2	Сроки схватывания, час-мин: начало/конец	<u>00-40</u> 01-20	<u>00-54</u> 01-56	<u>00-16</u> 00-31	<u>06-08</u> 07-16	<u>00-24</u> 00-36

Варьируя компонентами вяжущей связки, введением активной добавки и смешанного затворителя возможно регулировать свойства цементного теста и камня. Для получения БВЦА различных марок по прочности М300 до М500 необходимо соответствовать следующим техническим требованиям (таблица 1). Марка БВЦА определяется пределом прочности при сжатии образцов, изготовленных в соответствии с настоящим лабораторным технологическим регламентом и испытанных через 28 суток после изготовления и пропаривания.

Таблица 1 – Рецептуры и свойства БВЦА

№	Минеральный порошок	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /кг	НГЦТ, %	Сроки схватывания, час-мин (начало/конец)	Прочность в 28 сут., МПа		Марка БВЦА
					сжатие	изгиб	
«аспирационная пыль 85% – клинкерная пыль 15% – Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + NaOH»							
1	-	-	61,0	<u>00-36</u> 01-00	35,7	3,6	400
«аспирационная пыль 85% – клинкерная пыль 15% – Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> »							
2	-	-	62,5	<u>00-26</u> 00-35	38,9	4,0	400
«аспирационная пыль 85% – клинкерная пыль 15% – NaOH»							
3	-	-	57,5	<u>00-30</u> 00-36	36,4	3,7	400
«аспирационная пыль 85% – клинкерная пыль 15% – жидкостекольное связующее»							
4	-	-	35,4	<u>00-56</u> 01-10	31,5	3,3	300
«аспирационная пыль 75% – клинкерная пыль 15% – минеральный порошок 10% – Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + NaOH»							
5	Вулканический туф	350	52,0	<u>00-57</u> 01-32	32,4	3,4	300
6	Тонкомолотый кирпичный бой (ТКБ)	480	50,5	<u>00-58</u> 01-45	30,6	3,0	300
7	Мергель	476	51,4	<u>00-59</u> 01-29	31,2	3,3	300
«аспирационная пыль 80 % – клинкерная пыль 15% – микрокремнезем 5% – Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + NaOH»							
8	-	-	32,6	<u>00-52</u> 01-12	54,5	5,6	500
9	Вулканический туф (5 %)	350	34,5	<u>00-48</u> 01-02	60,4	5,9	550



## 2. ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА

### 2.1. Сырьевые материалы и требования к ним

Бесклинкерные вяжущие щелочной активации с использованием в качестве реакционного компонента вторичного сырья из отходов цементной промышленности, собранного из пылеочистных сооружений вращающейся клинкерообжигательной печи и помольного оборудования, не требующего длительного измельчения в помольном агрегате и без дополнительного теплового воздействия и последующем щелочном затворении в растворосмесителе сухих смесей.

БВЩА должны удовлетворять требованиям настоящего лабораторного технологического регламента, утвержденным в установленном порядке.

Сырьем для производства бесклинкерных вяжущих щелочной активации служат:

– аспирационная и клинкерная пыли электрофильтров удовлетворяющие требованиям лабораторного технологического регламента.

Минеральные добавки, полученные тонким измельчением в шаровой мельнице в течение 20 минут, химический состав, % масс:

– вулканический туф, % масс.: MgO = 0,20; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 13,57; SiO<sub>2</sub> = 73,67; K<sub>2</sub>O = 6,00; CaO = 1,79; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1,52; TiO<sub>2</sub> = 2,85; ппп = 0,40.

– окремненный мергель, % масс.: MgO = 1,10; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5,47; SiO<sub>2</sub> = 28,7; Na<sub>2</sub>O = 1,09; CaO = 61,53; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2,12.

– тонкомолотый кирпичный бой (ТКБ), % масс.: MgO = 1,79; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 15,28; SiO<sub>2</sub> = 53,68; Na<sub>2</sub>O = 1,31; K<sub>2</sub>O = 2,60; CaO = 10,81; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 7,88; TiO<sub>2</sub> = 1,65; CO<sub>2</sub> = 2,36; ппп = 0,08.

Активная минеральная добавка – микрокремнезем Челябинского металлургического комбината. Химический состав микрокремнезема, % масс.: SiO<sub>2</sub> = 94,4 – 96,2; (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O) = 1,7 – 2,1; CaO = 0,62 – 1,2; ппп = 0,48 – 3,28. Удельная поверхность S<sub>уд</sub> = 1620 м<sup>2</sup>/кг.

Натриевое жидкое стекло силикатный модуль 2,8, плотность 1420 кг/м<sup>3</sup> и синтезированное гидротермальным воздействием жидкостекольное связующее из некондиционных стекольных высококремнеземистых песков силикатный модуль 1,12, плотность 1250 кг/м<sup>3</sup> должны соответствовать требованиям ГОСТ 13078-81.

Гидроксид натрия технический ГОСТ 4328-77.

При производстве вяжущего для удлинения сроков схватывания допускается введение в вяжущую связку тетрабората натрия (ГОСТ 4199-76), в количестве от 0,3 до 9,0%.

Содержание щелочного компонента в вяжущем должно быть: при пересчете на Na<sub>2</sub>O не более 5,0 % от массы реакционного компонента.

В производстве БВЩА должны использоваться водные растворы щелочных компонентов следующих концентраций (при температуре 20°C) в процентах по массе: 40% раствор гидроксида натрия, смешанный щелочной раствор из Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> : NaOH = 80 : 20%.



При определении предела прочности БВЩА консистенция цементно-песчаного раствора 1:3 должна быть такой, чтобы при ЦР/ПК  $<0,52$  для вяжущих на – натриевом жидком стекле, как товарном, так и синтезированном, ЦР/ПК  $<0,51$  для вяжущих на смешанном ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ ), расплав стандартного конуса на виброплощадке был  $170 \pm 5$  мм.

Предел прочности при изгибе и сжатии для всех вяжущих должен быть не менее величины, указанной в таблице 1. Начало схватывания БВЩА должен наступать не ранее 30 мин, а конец - не позднее 12 час от начала затворения. По согласованию с потребителем допускаются другие сроки схватывания.

Поставка компонентов БВЩА: аспирационная пыль, клинкерная пыль, минеральные порошки, микрокремнезем, щелочные затворители должна осуществляться комплектно, но без смешивания их; при этом должно обеспечиваться соотношения твердых порошкообразных компонентов и щелочного компонента согласно настоящему лабораторному технологическому регламенту.

## **2.2 Процесс изготовления БВЩА с использованием некондиционных природных и вторичных материалов**

Изготовление БВЩА включает следующие основные технологические пределы:

- получение минеральных порошков-наполнителей дроблением вулканического туфа, кремнистого мергеля и кирпичного боя;
- сушка сырьевых компонентов;
- помол указанных минеральных добавок;
- подготовка отходов цементной промышленности (аспирационной и клинкерной пыли);
- дозирование компонентов БВЩА (аспирационная пыль 75%, клинкерная пыль 15%, минеральный порошок 10%);
- дозирование щелочных растворов;
- смешивание порошкообразных отдозированных компонентов БВЩА (аспирационная пыль 75%, клинкерная пыль 15%, минеральный порошок 10%);
- подготовка щелочного затворителя:

а) приготовить раствор едкого натра (щелочного компонента) плотностью  $\rho = 1,3$  г/см<sup>3</sup>. Для чего 400г сухого едкого натра растворить в 1 литре воды. Объем полученного раствора составит 1,06 литра, концентрация щелочи в растворе 37,8%.

б) развести водой раствор жидкого стекла с исходной плотностью  $\rho = 1,42$  г/см<sup>3</sup> до плотности  $\rho = 1,3$  г/см<sup>3</sup>, для чего на 1 литр раствора жидкого стекла с плотностью  $\rho = 1,42$  г/см<sup>3</sup> налить 0,5 литра воды и хорошо перемешать.

в) приготовить рабочий раствор щелочи состоящий из одной части раствора едкого натра плотностью  $\rho = 1,3$  г/см<sup>3</sup> и 5,9 частей раствора жидкого стекла плотностью  $\rho = 1,3$  г/см<sup>3</sup>.

г) приготовление жидкостекольного связующего гидротермального воздействия из 40% раствора едкого натра, высокодисперсного порошка из стекольных песков  $S_{уд} 1166$  м<sup>2</sup>/г и воды;

- складирование и упаковка;
- отгрузка, транспортировка БВЩА и хранение.

Сырьевые материалы поступают на предприятие и хранятся в течение 3 месяца.

### **2.2.1 Подготовка сырьевых компонентов**

Этот технологический процесс заключается в механической переработке горных пород и вторичного сырья для получения минеральных порошковых-наполнителей дроблением вулканического туфа, кремнистого мергеля и кирпичного боя. С последующей сушкой, полученных порошкообразных минеральных добавок и реакционных компонентов (аспирационной и клинкерной пыли) в сушильном барабане до влажности 2–3 %. Подготовка щелочного затворителя для обеспечения нужной плотности и концентрации.

### **2.2.2 Подача компонентов в шаровую мельницу**

Подача минеральных добавок в шаровую мельницу осуществляется пневмотранспортером или при помощи шнековых транспортеров.

### **2.2.3 Помол (механохимическая обработка)**

Помол минерального порошка при производстве БВЩА осуществляется в шаровой мельнице. Удельная поверхность минерального порошка определяется по ГОСТ 310.2–76 и должна достигать по прибору ПСХ 300 –500 м<sup>2</sup>/кг.

### **2.2.4 Дозирование порошкообразных компонентов**

Дозирование компонентов (аспирационной и клинкерной пыли, минерального порошка, активной добавки микрокремнезема) осуществляется в весовых дозаторах, обеспечивающих точность.

### **2.2.5 Смешивание компонентов порошкообразных компонентов**

Ранее дозированные компоненты (аспирационная пыль 75%, клинкерная пыль 15%, минеральный порошок 10%) транспортируются в смеситель двухвального типа и в дальнейшем подаются в бункер-накопитель для дальнейшей расфасовки.

### **2.2.6 Складирование и упаковка порошкообразных компонентов**

Порошкообразная составляющая БВЩА отгружается в упаковке или без нее. При поставке без упаковки порошки должны храниться в силосах и других закрытых емкостях на складе готовой продукции по отдельности.

Для упаковки порошкообразной составляющей БВЩА применяют:

- бумажные пяти- или шестислойные мешки по ГОСТ 2226 –2013, сшитые или склеенные с закрытой горловиной с клапаном марок НМ, БМ или БМП. Могут быть использованы бумажные мешки зарубежного производства, показатели, качества которых не ниже требований ГОСТ 2226 –2013;

– мягкие контейнеры с водонепроницаемым вкладышем или другая упаковка, надежно защищающая порошкообразную составляющую БВЩА от увлажнения и загрязнения, по соответствующим нормативным документам.

Для мелкой расфасовки применяют полиэтиленовые банки, пакеты, а также другую упаковку, обеспечивающую сохранность БВЩА по соответствующим нормативным документам.

Маркировка БВЩА должна осуществляться по ГОСТ 30515–97.

### **2.2.7 Подготовка щелочного затворителя**

Хранить щелочные растворы необходимо в специально оборудованном помещении отдельно в зависимости от их способности к химическому взаимодействию. Кладовые для хранения щелочных затворителей должны быть оборудованы стеллажами и шкафами, снабжены средствами пожаротушения, перечень которых согласовывается с органами пожарного надзора организации, а также иметь средства индивидуальной защиты, необходимые для безопасного обращения с химическими веществами. Каждый щелочной раствор хранится на определенном месте; на таре для хранения должны быть надпись, этикетка и бирка с точным наименованием химического реагента, указанием соответствующего ГОСТа и даты получения.

### **2.2.8 Отгрузка и транспортирование компонентов БВЩА**

Жидкие и порошкообразные компоненты БВЩА транспортируются всеми видами транспорта с соблюдением Правил перевозок грузов, установленных для транспорта данного вида.

Порошкообразные компоненты БВЩА без упаковки транспортируют в специализированных вагонах-цементовозах, автоцементовозах и судах; в упаковке транспортируют в универсальных транспортных средствах (крытых вагонах, автомобилях и судах) транспортными пакетами, в контейнерах или поштучно (мешками). Мелкая расфасовка транспортируется в крытых вагонах или автомобильным транспортом в специальных емкостях.

Щелочной жидкий активатор транспортируют в специальных емкостях из полипропилена для хранения агрессивных жидкостей (объем до 50000 л), укомплектованных химически стойкими штуцерами, трубопроводами, кранами, автоматикой и другим дополнительным оборудованием в соответствии с ГОСТ 12.1.007. Твердый едкий натр должен храниться в железных барабанах; жидкий едкий натр - в железных банках, бочках и баках. Транспортирование емкостей с щелочными растворами на специальных тележках должно производиться со скоростью не более 5 км/ч.

Трубопроводы должны иметь опознавательную окраску, предупреждающие знаки и маркировочные щитки в соответствии с требованиями ГОСТ 14202–69.

В цехе должна быть вывешена схема трубопроводов с указанием запорной, регулирующей, предохранительной арматуры и контрольно - измерительных приборов. Направление перемещения веществ должно быть указано стрелкой.

Погрузочно - разгрузочные работы и перемещение грузов следует производить в соответствии с требованиями ГОСТ 12.3.009–79, ГОСТ 12.3.020–80.

### 2.2.9 Хранение компонентов БВЩА

Твердые порошкообразные компоненты БВЩА должны храниться отдельно в неупакованном виде – в силосах или других закрытых емкостях, а порошкообразные компоненты БВЩА в упаковке – в сухих помещениях.

Смешивание порошкообразных компонентов БВЩА различной природы, а также загрязнение его посторонними примесями и увлажнение не допускаются.

Не допускается хранить порошкообразные компоненты БВЩА без упаковки в складах амбарного типа.

Хранить щелочные растворы необходимо в специально оборудованном помещении отдельно в зависимости от их способности к химическому взаимодействию. Каждый щелочной раствор хранится на определенном месте; на таре для хранения должны быть надпись, этикетка и бирка с точным наименованием химического реагента, указанием соответствующего ГОСТа и даты получения.

## 3. НОРМЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА

Таблица 2 – Норма технологического режима производства БВЩА с использованием некондиционных природных и вторичных материалов

Наименование операции	Характеристика оборудования материалов и процессов	Основные технологические показатели
Сушка твердых компонентов	Сушильный барабан	Влажность 2–3 %
Дозирование компонентов:		
а) аспирационной пыли	Бункер, дозатор весовой	Расход по массе
б) клинкерной пыли	Бункер, дозатор весовой	Расход по массе
в) минерального порошка	Бункер, дозатор весовой	Расход по массе
г) щелочных растворов	Емкость, дозатор весовой	Расход по объему
Помол минерального порошка	Шаровая мельница сухого помола	Удельная поверхность по ПСХ – 300 – 500 м <sup>2</sup> /кг

Таблица 3 – Нормы расхода сырья и материалов

Наименование сырья и материалов	Ед. измерения	Нормы расхода сырья и материалов
Аспирационная пыль	% по массе сухих материалов	70–85
Клинкерная пыль		15–20

Минеральный порошок		10
Микрокремнезем		5
Натриевое жидкое стекло	% по массе щелочного раствора	80
Едкий натр		20
Жидкостекольное связующее на некондиционных песках		100

#### 4. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА И ПРАВИЛА ПРИЕМКИ

4.1. Лаборатория предприятия обязана осуществлять систематический контроль качества сырья и материалов, следить за соблюдением норм технологического процесса и режима работы технологического оборудования. Систематически проверять работу измерительных приборов и аппаратуры. При этом необходимо руководствоваться ГОСТ 310.1–76, ГОСТ 310.3–76, ГОСТ 310.4–81 "Цемент. Правила контроля", ГОСТ 125-2018, ГОСТ 26871-86.

4.2. При контроле производственных процессов лаборатория проверяет:

– определение содержания окисей натрия и калия в вяжущем производится по ГОСТ 5382-2019;

– определение удельной поверхности минеральных порошков производится в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору ПСХ;

– сроки схватывания и нормальную густоту теста определяют по ГОСТ 310.3-76, при этом вместо воды затворения используют растворы соединений щелочных металлов в количествах, оговоренных в п. 2.1;

– физико-механические испытания БВЦА по ГОСТ 310.4 - 81 со следующими изменениями;

– для определения прочностных характеристик вяжущего изготавливают образцы-балочки из раствора 1:3, состоящего из одной части БВЦА и трех частей песка по массе, чтобы при ЦР/ПК  $\leq 0,52$  для вяжущих на – натриевом жидком стекле, как товарном, так и синтезированном, ЦР/ПК  $\leq 0,51$  для вяжущих на смешанном ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ ).

– определение консистенции раствора производят методом расплыва стандартного конуса на виброплощадке. Для этого раствор готовят и укладывают форму-конус в соответствии с ГОСТ 310.4-81 "Методы определения предела прочности на сжатие и изгиб", с учетом изменений настоящего лабораторного технологического регламента. После воронку снимают, заглаживают раствор вровень с краями и снимают форму-конус в вертикальном направлении. Включают виброплощадку на 20 с. По окончании вибрирования замеряют диаметр основания расплыва конуса- в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Расплыв должен быть  $170 \pm 5$  мм. Если диаметр конуса окажется меньше или больше установленного, то затворение повторяют, увеличив или уменьшив количество щелочного раствора. ЦР/ПК отношение, полученное при достижении расплыва конуса  $170 \pm 5$  мм, принимают для дальнейших испытаний;



– образцы - балочки после изготовления хранят в формах с прикрытой поверхностью в течение 3 суток в воздушно-сухих условиях, а затем распалубливают и хранят в воде до испытания.

– ускоренное испытание вяжущего производится по следующей методике. Образцы балочки, изготавливают по п. 4.2. настоящего лабораторного технологического регламента не ранее чем через 6 часов и не позднее 12 часов после изготовления, пропаривают в формах с прикрытой поверхностью по режиму 3+6+3 при температуре изотермического прогрева  $90 \pm 5^\circ\text{C}$ . Испытания образцов производят через одни сутки с момента изготовления.

## **5. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ, ПОЖАРНАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ И ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ САНИТАРИЯ**

Рабочие, поступившие на предприятие, проходят вводный инструктаж по технике безопасности и инструктаж на рабочем месте. Если рабочих переводят с одного места на другое, то на новом рабочем месте обязательно проводится повторный инструктаж.

### **5.1. Меры безопасности при эксплуатации машин и агрегатов**

Техника безопасности в технологии производства БВЩА предусматривает необходимость аэрации помольных установок в местах загрузки реакционных компонентов и минеральных тонкодисперсных порошков и выгрузки готовой продукции. Рабочие склада порошкообразных компонентов и помольного отделения должны быть обеспечены средствами защиты от производственной пыли – респираторами.

Лестницы к бункерам должны быть выполнены из металла. Оставлять люки бункеров не закрытыми на замок запрещается. Вверху бункера должны иметь открывающиеся окна для вентиляции. При наличии в бункере материала слоем более 1 м вход в него запрещен, а при наличии слоя до 1 м вход разрешен только под наблюдением начальника смены. Обрушать материал только сверху.

Для подъема крышек лазов, монтажа и демонтажа броневых плит и загрузки шарами необходимо установить над мельницами подъемные приспособления. Мельницы ограждаются по длине корпуса с обеих сторон решетками высотой в 1 м.

При использовании щелочных растворов следует учитывать их потенциальную опасность, возможность воздействия физических, химических и психофизиологических опасных и вредных производственных факторов по ГОСТ 12.0.003-2015, их суммирующего и потенцирующего эффекта. Необходимо периодически проводить аттестацию рабочих мест и оценивать условия труда на них. При организации работ с щелочными растворами должны выполняться требования безопасности, изложенные в ГОСТ 12.3.002-2015, ГОСТ 12.1.007-76, ГОСТ 12.1.004-91, ГОСТ 12.2.007.12-88.

### **5.2. Производственная санитария**

Для предприятия по производству БВЩА защитная зона устанавливается в радиусе 50 м. Территория предприятия, свободная от застройки и

хозяйственных площадок, должна быть озеленена. Проезды и пешеходные дорожки должны иметь твердые покрытия.

## **6. УКАЗАНИЯ ПО ЭКСПЛУАТАЦИИ**

6.1 В процессе приготовления бетонной смеси на основе бесклинкерного вяжущего щелочной активации сначала перемешивают твердые порошкообразные компоненты вяжущей связки с мелким и крупным заполнителями, и только после получения однородной сухой массы затворяют щелочным затворителем нужной плотности.

6.2 Перемешивание бетонной смеси при использовании щелочного раствора натриевого жидкого стекла или жидкостекольного связующего на некондиционных стекольных песках должно производиться в две стадии. При этом необходимое количество щелочного раствора делится на две части. После дозировки первой части смесь перемешивается в течение 2-3 минут, затем дозируется оставшаяся часть и производится окончательное перемешивание бетонной смеси.

6.3 Для приготовления раствора едкого натра применяется вода по ГОСТ Р 51232-98.

6.4 Бетоны на БВЩА могут твердеть в воде, нормальных и естественных условиях, а также в условиях тепловлажностной обработки.

## **7. ГАРАНТИИ ПОСТАВЩИКА**

8.1 Изготовитель гарантирует соответствие бесклинкерного вяжущего щелочной активации требованиям настоящего лабораторного технологического регламента при соблюдении условий применения, транспортирования и хранения,

8.2 Гарантийный срок хранения - 3 месяца

## **ПЕРЕЧЕНЬ ДОКУМЕНТОВ**

**на которые даны ссылки в лабораторном технологическом регламенте**

1. ГОСТ 13078 – 81 «Стекло натриево жидкое. Технические условия»
2. ГОСТ 4199 – 76 «Реактивы. Натрий тетраборнокислый 10-водный. Технические условия»
3. ГОСТ 4328 – 77 «Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия»
4. ГОСТ 310.2 – 76 «Цементы. Методы определения тонкости помола»
5. ГОСТ Р 51232 – 98 «Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества»
6. ГОСТ 30515 – 2013 «Цементы. Общие технические требования»
7. ГОСТ 2226 – 2013 «Мешки из бумаги и комбинированных материалов. Общие технические условия»
8. ГОСТ 5382 – 2019 «Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа»
9. ГОСТ 310.3 – 76 «Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема»



10. ГОСТ 310.4 – 81 «Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии»
11. СНиП 12 – 04 – 2002 «Безопасность труда в строительстве. Строительное производство. Часть 2»
12. СНиП 12 – 03–2001 «Безопасность труда в строительстве. Общие требования. Часть 1»
13. ГОСТ 10178 – 85 «Портландцемент и шлакопортландцемент. ТУ»
14. ГОСТ 12.1.007 – 76 «Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности»
15. ГОСТ 14202 – 69 «Трубопроводы промышленных предприятий. Опознавательная окраска, предупреждающие знаки и маркировочные щитки»
16. ГОСТ 12.3.009 – 79 «Система стандартов безопасности труда. Работы погрузочно-разгрузочные. Общие требования безопасности»
17. ГОСТ 12.3.020 – 80 «Система стандартов безопасности труда. Процессы перемещения грузов на предприятиях. Общие требования безопасности»
18. ГОСТ 310.1–76 «Цементы. Методы испытаний. Общие положения»
19. ГОСТ 310.3–76 «Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема»
20. ГОСТ 310.4–81 «Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии»
21. ГОСТ 125 – 2018 «Вяжущие гипсовые. Технические условия», ГОСТ 26871-86 «Материалы вяжущие гипсовые. Правила приемки. Упаковка, маркировка, транспортирование и хранение»
22. ГОСТ 12.3.002 – 2014 «Система стандартов безопасности труда. Процессы производственные. Общие требования безопасности»
23. ГОСТ 12.1.007 – 76 «Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности»
24. ГОСТ 12.1.004 – 91 «Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования»
25. ГОСТ 12.2.007.12 – 75 «Система стандартов безопасности труда. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности»

## Приложение И

### Технико–экономическое обоснование технологии получения строительных композитов на основе бесклнкерных вяжущих щелочной активации

Технико–экономическое обоснование технологии получения строительных композитов на основе бесклнкерных вяжущих щелочной активации выполнялось с учетом изменения статей калькуляции себестоимости 1 тонны бесклнкерного вяжущего щелочной активации (БВЩА). Проектируемая мощность технологической линии по производству БВЩА составляет 52 тыс. тонн в год. Технология получения БВЩА базируется на использовании вторичных сырьевых материалов в виде отходов цементной промышленности, а для получения строительных композитов класса В40 применяли микрокремнезем.

Рецептуры БВЩА для получения строительных композитов и расчета себестоимости приводятся в таблице 1.

Таблица 1 – Рецептуры БВЩА

№ состава	Расход компонентов бетона, кг/м <sup>3</sup>						Расход ВЩР, л/м <sup>3</sup>		
	АП	КП	П	Щ	ТКБ	МК	жидкое стекло ρ = 1,42 г/см <sup>3</sup>	едкий натр ρ = 1,3 г/см <sup>3</sup>	H <sub>2</sub> O
1	231	116	745	1010	40	–	75,6	25,4	35
2	231	116	745	1010	35	–	78,8	26,2	37
3	231	116	745	1010	–	12	75,5	25,5	34
4	231	116	745	1010	–	17	75,4	25,4	34

**Примечание:** АП – аспирационная пыль; КП – клинкерная пыль; ТКБ – минеральный порошок из тонкомолотого кирпичного боя; П – песок; МК – микрокремнезем; ВЩР – водный щелочной раствор, состоит из Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> – натриевое жидкое стекло; NaOH – 40% раствор едкого натра и воды.

Предполагается, что проектируемая технологическая линия по выпуску БВЩА будет расположена на базе ГУП «Чеченцемент». Вяжущие связки, представленные в таблице 1, входят в состав бетонной смеси, имеющей следующий состав: РК: Песок : Щебень = 1 : 1,15 : 3,4.

#### Стоимость сырьевых материалов

Основные компоненты БВЩА – это аспирационная и клинкерная пыли электрофильтров цементного завода ГУП «Чеченцемент». Так как сырьевые материалы в виде отходов образуются на данном предприятии, то отпускная цена и транспортные расходы для них приняты в размере 0,0 рублей за тонну.

В рецептуру БВЩА входят минеральный порошок, полученный измельчением керамического кирпичного боя. В республике много заводов по выпуску кирпича, поэтому отходы производства кирпича являются доступными, стоимость которых за 1 тонну которых также приняты в размере

0,0 рублей, а расходы на их доставку приняты в размере 100,00 рублей за 1 тонну.

Микрокремнезем привозной – отход ферросилиция российских металлургических комбинатов, стоимость в среднем 10 000,00 рублей за тонну, при этом транспортные расходы за его доставку составят не более 3% от его стоимости, к тому же дозировка этого материала небольшая, и предусмотрен он только при получении бетонов класса В40 и выше.

Затворитель БВЩА водный раствор жидкого натриевого стекла, плотностью 1420 кг/м<sup>3</sup> и силикатным модулем 2,8 имеет стоимость на основании средних отпускных цен – 6100,00 рублей за тонну, каустическая сода 1 сорта на основании отпускных цен ОАО «Сода» имеет стоимость 13000,00 рублей за тонну. Стоимость доставки щелочных растворов железнодорожным транспортом составит 200,00 рублей за тонну.

Стоимость сырьевых материалов представлена в таблице 2.

Таблица 2 – Стоимость сырьевых материалов

№	Наименование	Стоимость за 1 т.	Транспортные расходы	Стоимость с учетом перевозки
		руб. т.	руб.	руб. т.
1	Раствор натриевого жидкого стекла $\rho = 1420 \text{ кг/м}^3$ , $n = 2,8$	6100	200	6300
2	Каустическая сода (NaOH = 98,7%)	13000	200	13200
3	Аспирационная пыль	0	0	0
4	Клинкерная пыль	0	0	0
5	Кирпичный бой	0	100	100
6	Микрокремнезем	10000	300	10300
7	ПЦ М500 ГУП «Чеченцемент»	4600	0	0

#### Расчет стоимости 1 литра щелочного раствора

Для изготовления строительных композитов нужно приготовить водный раствор натриевого жидкого стекла  $\rho = 1300 \text{ кг/м}^3$ ,  $n = 1,5$ , для чего в исходный раствор товарного жидкого стекла  $\rho = 1420 \text{ кг/м}^3$ ,  $n = 2,8$  необходимо разбавить 25% воды. Для понижения силикатного модуля с 2,8 до 1,5 нужно добавить 180 л раствора едкого натра  $\rho = 1300 \text{ кг/м}^3$  на 1000 литров жидкого стекла  $\rho = 1420 \text{ кг/м}^3$ ,  $n = 2,8$ .

Для получения NaOH  $\rho = 1,3 \text{ г/см}^3$  нужно в 1000 литров воды растворить 360,6 кг Na<sub>2</sub>O, т.к. чистота Na<sub>2</sub>O 98,7 %, то необходимо будет следующее количество едкого натра: 360,6 кг x 1,014 = 365,6 кг.

Стоимость 1 тонны едкого натра составляет 13,20 руб, то 1 литр водного раствора едкого натра  $\rho = 1,3 \text{ г/см}^3$  составит:

$$(0,3656 \text{ т} \times 13200 \text{ руб/т}) / 1000 \text{ л} = 4,826 \text{ руб/л}$$

Стоимость 1 л жидкого стекла  $\rho = 1,3 \text{ г/см}^3$ ,  $n = 2,8$  (1000 кг + 250 кг (25 %)) составит:

$$(6300 \text{ руб}) / (1250 \text{ кг} / 1300 \text{ кг/м}^3) = 6,562 \text{ руб/л}$$

тогда стоимость жидкого стекла  $\rho = 1,3 \text{ г/см}^3$ , и  $n = 1,5$  – 1000 л ( $\text{Na}_2\text{O} \times 2,8\text{SiO}_2$ ,  $\rho = 1,3 \text{ г/см}^3$ ) + 180 л ( $\text{NaOH}$ ,  $\rho = 1,3 \text{ г/см}^3$ ) = 1180 л ( $\text{Na}_2\text{O} \times 1,5\text{SiO}_2$ ,  $\rho = 1,3 \text{ г/см}^3$ );

$$6562 \text{ руб} + 868,7 \text{ руб} = 7430,7 \text{ руб} / 1180 \text{ л} = 6,297 \text{ руб/л}$$

Стоимость водного щелочного раствора натриевого жидкого стекла  $\rho = 1,3 \text{ г/см}^3$ , и  $n = 1,5$  составляет 6,297 рублей за литр.

Стоимость щелочных затворителей в составе строительных композитов представлена в таблице 2.7.

Таблица 3 – Стоимость щелочных затворителей в составе строительных композитов

№ состава БВЩА таблица 1	Стоимость 1 л	Количество литров	Стоимость
	руб	л	руб
1	6,3	136	856,8
2	6,3	142	894,6
3	6,3	135	850,0
4	6,3	135	850,0

#### Расходы на подготовку сырьевых материалов

Затраты на подготовку связаны с дроблением отходов промышленности для получения минеральных порошков, в данной технологии применялся минеральный порошок их кирпичного боя, который подвергали дроблению в молотковой дробилкой тип Д-40 с производительностью установки 2 т/ч, потребляемая мощность 11 кВт.

В таблице 4 представлены затраты на дробление исходных материалов в составе вяжущей связки.

Таблица 4 – Затраты на дробление материалов

№ состава из табл. 1	Цена за 1 т $C_{1т} = (P_1 / 2) \times P_2 \times t \times c$	Количество материала (м) в 1 м <sup>3</sup> бетона	Стоимость $C_{общ} = C_{1т} \times M$
	руб/т	т	руб
1	21,7	0,040	0,86
2	21,7	0,035	0,75
3	–	–	–
4	–	–	–

**Примечание:**  $P_1$  – производительность, т/ч;  $P_2$  – потребляемая энергия, кВт/ч;  $c$  – стоимость 1 кВт·ч энергии;  $t$  продолжительность цикла дробления, ч.

Для сушки материала принят один сушильный барабана марки ПКП–218, со следующими техническими характеристиками (таблица 2.9):

Производительность ( $\Pi_1$ ): 1 т/ч;

Потребляемая электродвигателем мощность ( $\Pi_2$ ): 2,2 кВт;

Расход газа (g): 4,5 м<sup>3</sup>/ч;

Продолжительность сушки – 2 ч;

Средняя насыпная плотность используемых материалов принята 1500 кг/м<sup>3</sup>, исходная влажность – 5 %

где с – стоимость электроэнергии (1,07 руб/кВт·ч);

сg – стоимость природного газа (3,66 руб/м<sup>3</sup>).

Таблица 5 – Затраты на сушку материала

№ состава из табл. 2.5	Цена за 1 т $C_{1T} = (\Pi_1 / 1,5) \times (\Pi_2 \times c \times s_g \times g)$	Количество материала (м) в 1 м <sup>3</sup> бетона	Стоимость $C_{общ} = C_{1T} \times M$
	руб/т	т	руб
1	38,7	0,040	1,54
2	38,7	0,035	1,35
3	–	–	–
4	–	–	–

Помол материалов осуществляют в планетарной мельнице циклического действия МП–1 со следующими техническими характеристиками:

Производительность ( $\Pi_1$ ) при помоле до 650±10 м<sup>2</sup>/кг составила 400 кг/ч. Удельная поверхность ТКБ 485 м<sup>2</sup>/кг. Потребляемая энергия (E) 32 кВт/ч; стоимость (с) электроэнергии (1,07 руб/кВт·ч) (таблица 6).

Таблица 6 – Затраты на помол ТКБ

№ состава из табл. 2.5	Цена за 1 т $C_{1T} = E \times c$	Количество материала (м) в 1 м <sup>3</sup> бетона	Стоимость $C_{общ} = C_{1T} \times M$
	руб/т	т	руб
1	34,2	0,040	1,36
2	34,2	0,035	1,19
3	–	–	–
4	–	–	–

Затраты на подготовку компонентов БВЩА приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Затраты на подготовку компонентов БВЩА в руб. на 1 м<sup>3</sup>

№ состава табл. 1	Стоимость		Дробление	Сушка	Помол	Общая стоимость
	МК	ТКБ				
1	–	4,0	0,86	1,54	1,36	7,76
2	–	3,5	0,75	1,35	1,19	6,79
3	123	–	–	–	–	123
4	175	–	–	–	–	175

Стоимость БВЦА на 1 м<sup>3</sup> бетонного композита приведена в таблице 8.

Таблица 8 – Стоимость БВЦА на 1 м<sup>3</sup> бетонного композита

№ состава	Наименование	Единица измерения	Кол-во	Стоимость в руб.	
				единицы	общая
1	АП+КП+ТКБ	т	0,387	3,00	7,76
	ЩР $\rho = 1,3 \text{ г/см}^3$	1000 л	0,136	6300	856,8
Итого:					864
2	АП+КП+ТКБ	т	0,382	2,6	6,79
	ЩР $\rho = 1,3 \text{ г/см}^3$	1000 л	0,142	6300	894,6
Итого:					901
3	АП+КП+МК	т	0,359	44,1	123
	ЩР $\rho = 1,3 \text{ г/см}^3$	1000 л	0,135	6300	850,5
Итого:					973,5
4	АП+КП+МК	т	0,364	63,3	175
	ЩР $\rho = 1,3 \text{ г/см}^3$	1000 л	0,135	6300	850,6
Итого:					1025,6
5	ПЦ М500	т	0,385	4600	1771
	Вода	1000 л	0,170	10	1,7
Итого:					1772,7

Потребность в БВЦА представлена в таблице 9.

Таблица 9 – Потребность в БВЦА: 15 м<sup>3</sup>/час ( в смене 7 часов; году 250 рабочих дней)

Потребность в БВЦА			
м <sup>3</sup> / 1 час	м <sup>3</sup> /1 смену	м <sup>3</sup> / 2 смены	м <sup>3</sup> /год
15	105	210	52 500

#### Фонд заработной платы рабочего персонала

Количество рабочих 10 человек при двухсменной работе.

Средняя заработная плата составляет 15000 руб/мес.

$15000 \times 10 = 150\ 000$  руб/мес

$150\ 000 \times 12 = 1\ 800\ 000$  руб/год

На 1 м<sup>3</sup> бетона 34,2 руб

#### Амортизация зданий, сооружений и пр.

Общая амортизация 750 000 руб/год

$750\ 000 / 52\ 500 = 14,3$  руб /м<sup>3</sup>

Сводная смета затрат на производство БВЦА представлена в таблице 10.

Таблица 10 – Смета затрат на производство БВЩА

№	Составляющие затраты	Затраты БВЩА на 1м <sup>3</sup> бетона, руб.					Затраты БВЩА в год, руб.				
		Составы по таблице 1					Составы по таблице 1				
		ПЦ	1	2	3	4	ПЦ	1	2	3	4
1	Сырье и материалы по табл. 2	–	864	901	973	1025	–	45360000	47302500	51082500	53812500
2	Заработная плата	–	34,2	34,2	34,2	34,2	–	1795500	1795500	1795500	1795500
3	Отчисления в бюджет (39,5% от з/п)	–	13,5	13,5	13,5	13,5	–	708750	708750	708750	708750
4	Содержание и ремонт техн. оборудования	–	18,9	18,9	18,9	18,9	–	992250	992250	992250	992250
5	Цеховые расходы (47% от з/п)	–	16,0	16,0	16,0	16,0	–	840000	840000	840000	840000
6	Общезаводские расходы (55 от з/п)	–	18,8	18,8	18,8	18,8	–	987000	987000	987000	987000
7	Производственная стоимость:	–	965	1002	1074	1126	–	48888000	50830000	54610000	57340000
8	Внепроизводственные расходы (3% от ПС)	–	28,9	30,0	32,2	33,7	–	1466400	1524900	1638000	1720000
9	Расчетная стоимость:	1779,2	993	1032	1106	1159	93408000	50354000	52354000	56248000	59060000
10	Расчетная стоимость БВЩА в сравнении с ПЦ М500	100%	44%	42%	37%	34%	100%	–	–	–	–

Экономический эффект от внедрения БВЩА на связках «аспирационная пыль – мин. порошок – щелочной раствор» составил 620-786 руб. с 1 м<sup>3</sup> бетонной смеси.