

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства»
(ПГУАС)

Н.А. Ерошкина, М.О. Коровкин

**ГЕОПОЛИМЕРНЫЕ
СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ**

Пенза 2014

УДК 691.544
ББК 35. 41
Е78

Рецензенты: кандидат технических наук, доцент, директор ООО «Строительные материалы» (г. Пенза) А.С. Мишин; кандидат технических наук, доцент кафедры «Управление качеством и технология строительного производства», заместитель декана технологического факультета Пензенского ГУАС Л.В. Макарова

Ерошкина Н.А.

Е78 Геополимерные строительные материалы на основе промышленных отходов: моногр. / Н.А. Ерошкина, М.О. Коровкин. – Пенза: ПГУАС, 2014. – 128 с.
ISBN 978-5-9282-1221-6

Представлены различные аспекты создания технологии новой разновидности вяжущих щелочной активации – геополимерных вяжущих на основе промышленных отходов. Приведены данные о сырьевых материалах для получения этих вяжущих, а также механизмы их структурообразования. Изложены результаты исследований по влиянию различных факторов на свойства геополимерных вяжущих и бетонов. Рассмотрены технологии геополимерных и других вяжущих щелочной активации.

Издание предназначено для научных и инженерно-технических работников, аспирантов и магистрантов, работающих в области создания технологий ресурсосберегающих вяжущих.

ISBN 978-5-9282-1221-6

© Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, 2014
© Ерошкина Н.А., Коровкин М.О., 2014

ВВЕДЕНИЕ

Строительство – один из наиболее древних видов деятельности человечества. Оно направлено на локальное изменение среды обитания – создание жилых и производственных помещений с благоприятной для человека средой, а также путей сообщения и инженерных сооружений для транспорта и снабжения ресурсами. Строительная деятельность – самый материалоемкий вид деятельности человека. Для производства строительных материалов из природной среды ежегодно извлекаются миллиарды тонн минерально-сырьевых ресурсов. Предприятия строительной индустрии, в отличие от предприятий химической, нефтехимической, металлургической отраслей, не дают токсичных и опасных для природы выбросов. Однако объемы потребляемого сырья настолько велики, что промышленность строительных материалов можно считать одной из наиболее значимых по влиянию на окружающую среду. Производство доминирующего в современном строительстве вяжущего – портландцемента – в настоящее время превысило 4 млрд т в год. Выпуск этого материала сопряжен со значительными выбросами углекислого газа. Геополимерные материалы, полученные в результате щелочной обработки техногенного или природного сырья, таких, как золы ТЭС, шлаки, красный шлам, метаксаолин, полевошпатные горные породы и др. подобного недостатка не имеют. Преимуществами технологии геополимеров в сравнении с технологией портландцемента являются отсутствие высокотемпературного обжига и выделений углекислого газа при диссоциации карбонатного сырья, а также возможность использования отходов различных отраслей промышленности. Расход энергии и эмиссия углекислого газа при производстве геополимерного вяжущего в несколько раз ниже, чем при производстве цемента.

Несмотря на значительные преимущества геополимерных вяжущих, они пока не находят широкого применения в строительстве. Это связано с тем, что, влияние состава сырьевых материалов и технологических параметров на свойства геополимерных материалов исследовано еще недостаточно полно, поэтому их прочностные и другие характеристики, а также долговечность не всегда имеют прогнозируемый характер. Для создания и устойчивого развития отрасли геополимерных строительных материалов необходимы накопление и системный анализ данных о влиянии различных факторов на свойства, что позволит создать научно-практические основы промышленных технологий геополимерных материалов различного строительного назначения.

Термин «геополимер» предложил французский исследователь Джозеф Давидовиц (Joseph Davidovits), который получил в начале 70-х годов прошлого века [155] полимерный материал на основе алюмосиликатного минерального сырья в качестве температуро- и жаростойкой альтернативы

традиционным полимерам. Во Франции в 1970-е годы остро стояла проблема снижения потерь от пожаров, обусловленных массовым использованием в отделочных материалах, технике и мебели полимеров, которые легко воспламенялись и выделяли при горении токсичные вещества [150]. Предполагалось, что замена полимерных материалов на основе органических соединений на алюмосиликатные полимеры позволит снизить потери от пожаров. В этот период развития геополимерных материалов они использовались в технологии негорючих древесностружечных плит [150].

На ранних этапах развития технологии геополимеров эти материалы получали на основе термически обработанного каолина, полимеризацию которого проводили в растворах NaOH или жидкого стекла. Высокая стоимость данных материалов не позволяла заменить ими традиционные полимеры, однако благодаря своим характеристикам – высокой прочности и темпам ее набора, термической и коррозионной стойкости, низкой истираемости – геополимеры нашли применение в качестве специальных материалов. В 1984 году Давидовиц запатентовал геополимерный материал под торговой маркой Pyrament® [256]. Этот материал использовался для быстрого ремонта ответственных конструкций, в частности взлетно-посадочных полос аэропортов в ситуациях, когда разрыв в их эксплуатации не может превышать 2-3 часов.

Более поздними исследованиями [159, 160] было установлено, что геополимерные материалы могут быть получены на основе зол ТЭС, шлаков, магматических горных пород, красного шлама и других промышленных отходов. Стоимость геополимерных строительных материалов, полученных на основе отходов, сопоставима со стоимостью традиционных материалов, поэтому они рассматриваются в качестве их альтернативы.

Геополимеры на основе зол и шлаков в настоящее время используются только в порядке опытно-промышленного применения. Наибольшая перспектива роста промышленного производства этих материалов имеется в развивающихся странах, где рынок утилизации отходов еще не сложился и золы и шлаки в основной массе не находят применения, в отличие от промышленно развитых стран.

В качестве сырья для получения геополимеров использовались алюмосиликатные материалы, которые подвергались термической обработке при температуре 750...850 °С. Это позволяло, в сравнении с портландцементом, сократить на 70...90 % расход энергии и выбросы углекислого газа при производстве вяжущего. Еще менее энергозатратны технологии геополимерных материалов на основе золы-уноса [170, 179, 184] и доменного гранулированного шлака [175, 178, 180], так как эти промышленные отходы в процессе образования уже прошли термическую обработку.

Геополимерные вяжущие и материалы на их основе – активно развивающееся в последние годы направление создания ресурсо- и энергосберегающих технологий строительных материалов.

В соответствии с классификацией Davidovits [155] существуют следующие виды геополимерного вяжущего:

- геополимерное вяжущее на основе шлака;
- геополимерное вяжущее на основе горных пород;
- геополимерное вяжущее на основе золы-уноса:
 - а) геополимерное вяжущее на основе активированной щелочью золы-уноса;
 - б) геополимерное вяжущее на основе золы-уноса и шлака;
- геополимерное вяжущее на основе ферросилатов.

Геополимерное вяжущее на основе шлака было получено в 1980 году, в 1981 году его состав был запатентован [182]. Права на использование патента были приобретены американской компанией Lone Star Industries, которая производила вяжущее под торговой маркой Pyrament® из смеси метаксаолина марки МК-750, шлака и щелочного силиката при соотношениях в сырьевых компонентах $Si:Al = 1...3$ [151]. В соответствии с терминологией Davidovits такие вяжущие относились к К, Na, Са-полисилатным вяжущим.

Геополимерное вяжущее на основе горных пород изначально было получено из смеси, состоящей из метаксаолина марки МК-750, вулканического туфа (обожженного или необожженного), отходов добычи горных пород и щелочных силикатов при содержании в сырьевых компонентах Si/Al от 1 до 5. Вяжущие по классификации относились к полисилатам-(дисилатам) кальция типа анортит, содержащим гидросиликаты кальция [155].

Впоследствии в состав вяжущего на основе горных пород вместо метаксаолина стали вводить полевошпатовые горные породы в количестве 70...30 % добавки шлака [134, 135]. В качестве активатора твердения применялись силикаты щелочных металлов. Существенными особенностями такого вяжущего, благодаря наличию шлака, стали твердение в нормальных условиях и возможность получения прочности в пределах 80...100 МПа.

Сравнительно низкой прочностью (5...20 МПа) обладали геополимерные вяжущие, полученные на основе порообразующих алюмосиликатных минералов и каолинита в соотношении 2:1 и активированные растворами щелочных гидроксидов, твердеющих при 35 °С в течение 72 часов [162]. Для получения геополимеров использовались различные представители алюмосиликатных минералов – ортодикокольцевые силикаты (альмандин, гроссуляр, силлиманит, андалузит, кианит), цепочные силикаты (сподумен, авгит), слоистые и каркасные силикаты (иллит, цельзиан) с содержанием $SiO_2 - 27,6...64,4 \%$, $Al_2O_3 - 12...57,8 \%$ [155].

Одной из разновидностей геополимеров является ферросилатное вяжущее, которое получают на основе природного сырья с высоким содер-

жанием железа [155]. В состав такого вяжущего входят ферросилатные соединения сложного состава – (Ca, K)–(Fe–O)–(Si–O–Al–O–). Это вяжущее не уступает по свойствам вяжущим на основе горных пород, относится к безопасным видам вяжущих. В настоящее время оно находится на стадии разработки и внедрения.

Согласно Davidovits, геополимерное вяжущее обладает следующими преимуществами по сравнению с портландцементом:

- экологичностью;
- долговечностью;
- высокой стойкостью к воздействию тяжелых металлов, которые становятся частью геополимерной матрицы без разрушения материала;
- низким выделением углекислого газа при производстве вяжущего.

По данным Davidovits [152], при производстве 1 т геополимерного вяжущего на основе золы-уноса в атмосферу выделяется 0,18 т CO₂, что в 5 раз меньше, чем при производстве портландцемента, а при использовании метакаолина такие выбросы составляют около 0,5-0,7 т CO₂.

В ходе симпозиума по геополимерным материалам, организованного Международным институтом ASTM в июне 2012 года, обсуждалась проблема стандартизации геополимеров [155]. Было отмечено, что отсутствие нормативных документов сдерживает широкое применение геополимеров в промышленном и жилищном строительстве. Компанией Geopolymer R & D было предложено создать стандарты на две категории геополимеров, а именно:

- геополимеры на основе смеси шлака и золы-уноса, т.к. зола-унос распространена в крупных развивающихся странах;
- геополимеры на основе ферросилатов; основу вяжущих составляет минеральное сырье с высоким содержанием железа, которое имеется во всех странах мира, активаторами служат безопасные соединения.

1. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ

Несмотря на достаточно продолжительный период исследования бесклнкерных вяжущих щелочной активации, механизм их структурообразования исследован далеко не полностью. Это утверждение будет справедливо, хотя и в меньшей степени, и для портландцемента, структурообразованию которого посвящены сотни научных трудов, однако многие аспекты структурообразования цемента еще до сих пор не понятны [98].

Сложность исследования механизма твердения вяжущих щелочной активации заключается в следующем:

- для получения вяжущего используются отходы производства, такие, как шлаки, золы, состав и свойства которых непостоянны, так как они являются побочными, а не основными продуктами промышленности;
- шлаки и продукты их реакции со щелочами, а также все новообразования в геополимерах – преимущественно аморфные вещества, состав и структуру которых сложно исследовать методами рентгеновской спектроскопии.

1.1. Теоретические основы процессов геополимеризации

Французский исследователь Davidovits, впервые предложивший концепцию геополимеров, неоднократно подчеркивал, что не все вяжущие, твердение которых активируется щелочами, можно отнести к геополимерным материалам. Обоснованность применения этого термина основана на том, что технология геополимерных вяжущих предусматривает синтез полимерной структуры таких материалов из мономерных силикатных и алюминатных групп. Эти группы способны образоваться при разрушении в щелочных растворах первичной структуры горных пород или промышленных отходов алюмосиликатного состава. По мнению авторов [194], вяжущее, активизированное щелочью, будет геополимером только тогда, когда оно представляет собой материал, состоящий из цеолита от аморфного до полукристаллического строения.

1.1.1. Общие представления о структурообразовании геополимеров

Некоторые ученые [209] отмечают схожесть состава и некоторых механизмов твердения различных вяжущих, в связи с чем трудно провести четкую границу между различными щелочными вяжущими (рис. 1.1).

Наиболее изучено структурообразование шлакощелочного вяжущего на основе доменного гранулированного шлака. Отмечается, что в высококонцентрированном щелочном растворе соединения Si-O-Si и Al-O-Si раз-

рушаются, а затем переходят в коллоидное состояние. После возрастания количества коллоидных частиц происходит их уплотнение и упрочнение.

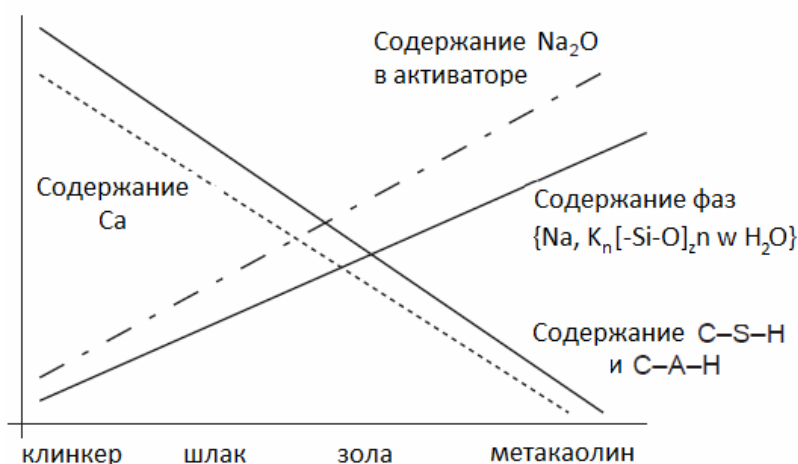


Рис. 1.1. Состав различных материалов, активированных щелочью

Согласно [148], механизм щелочной активизации состоит из последовательных реакций разрушения-уплотнения, в результате чего происходят разрушение сырьевых материалов и преобразование их в малоустойчивые структурные единицы, которые взаимодействуют с коагуляционными структурами и впоследствии уплотняются. На первой стадии соединения Si-O-Si и Al-O-Si разрушаются в высококонцентрированном щелочном растворе и переходят в коллоидное состояние. Затем количество коллоидных частиц возрастает, и на третьей стадии наблюдается их уплотнение в существующем объеме, в результате структура уплотняется, что обуславливает аутогенную усадку.

Продукты гидратации шлакощелочного вяжущего образуются в результате взаимодействия гидросиликатов кальция и гидроалюмосиликатов натрия; кроме того, при наличии в вяжущем глинистых минералов при их взаимодействии со щелочами синтезируются гидроалюмосиликаты (цеолиты) [155].

Исследования показали, что продуктами гидратации шлакощелочного вяжущего являются гидросиликаты кальция и ксонолит. Эксперименты, выполненные методами рентгеноструктурного и дифференциально-термического анализа, растровой электронной микроскопии в сочетании с рентгеновским микроанализом, подтвердили, что продуктом гидратации шлакощелочного вяжущего на основе доменного шлака является гель гидросиликата кальция при низком C/S -отношении [135]. При использовании гидроксида натрия или жидкого стекла с гидроксидом натрия образуется также гидротальцит. В то же время в продуктах гидратации таких вяжущих не обнаружено гидратов цеолитовой группы [это что за работа].

Предполагают [155], что цеолитовые фазы (тоберморит, гидроксо-содалит) и кристаллические соединения $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ и

$\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ образуются только при высоком водовязущем отношении.

Методом рентгенодифракционного анализа обнаружено, что при высокой скорости гидратации шлака образуется гель CSH ($n\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$), а на более поздних стадиях гидратации – гидротальцит [155]. При использовании этого же метода было показано, что в продуктах гидратации шлака, активированного щелочью, отсутствуют кристаллические продукты реакции, в то время как электронно-микроскопическим анализом через месяц после начала гидратации был обнаружен гидротальцит [174], кальцит (CaCO_3) и гидросиликат кальция [155]. При использовании в качестве активизатора гидроксида натрия по сравнению с активизатором на основе смеси жидкого стекла и гидроксида натрия образуются продукты гидратации с более высоким молярным отношением Al/Si. Это можно объяснить произошедшей заменой атомов кремния на атомы алюминия в силикатной цепи, образованной тетраэдрами.

Первым материалом, на основе которого получили геополимер, был термически обработанный каолин, который под воздействием щелочи твердел. Davidovits [166] предложил схему процесса поликонденсации, который протекает при твердении геополимера (рис. 1.2).

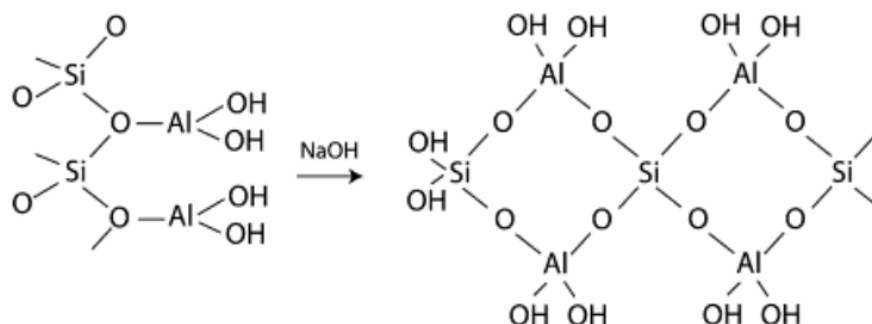


Рис. 1.2. Схема поликонденсации каолинита SiO_2 , $\text{Al}_2(\text{OH})_4$ в щелочной среде

В соответствии с этим представлениями [150, 153, 164, 167, 168, 169], геополимеры – полимерные материалы. Они имеют структуру с повторяющимися в цепях атомами кремния и алюминия. В зависимости от чередования атомов кремния и алюминия геополимеры подразделяются на полисилаты, полисилато-силокси, полисилато-силокси-(дисилокси) (рис. 1.3).

Структурные элементы силатов имеют форму тетраэдров, в основании которых лежат атомы кремния и алюминия, связанные с четырьмя атомами кислорода. Эти элементы способны образовывать двух- и трехмерные структуры. При синтезе атомы кремния и алюминия образуют прочные разветвленные цепи Si–O–Al–O, благодаря которым геополимеры не уступают по физико-механическим свойствам горным породам.

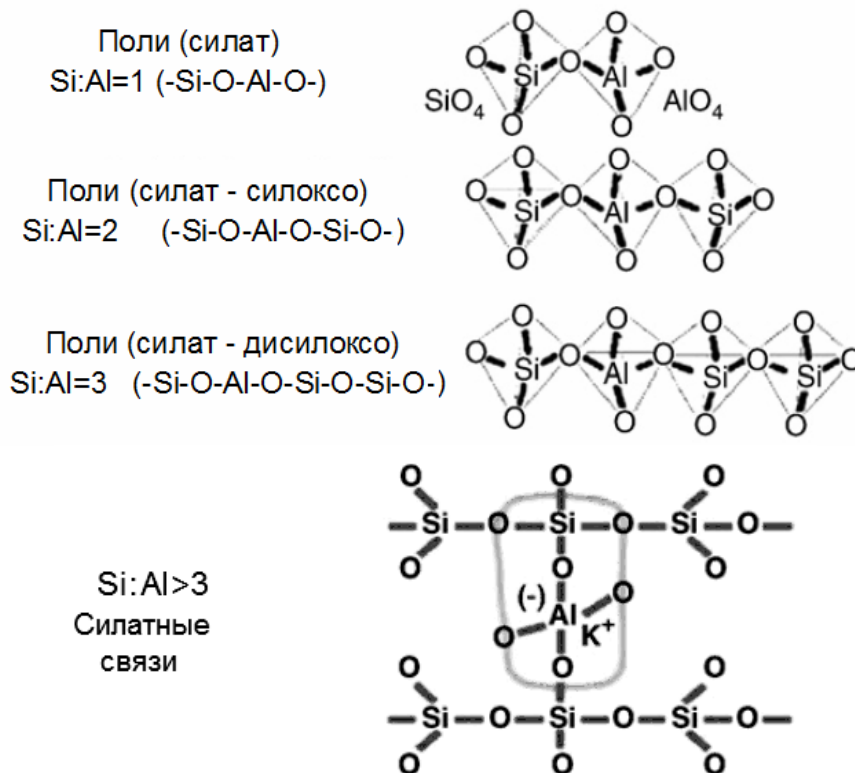


Рис. 1.3. Структурная схема геополимерных соединений

Геополимерные материалы образуются в ходе реакций геополимеризации алюмосиликатных соединений в сильнощелочной среде. Дж. Давидовиц считает [150], что реакция получения геополимеров протекает в три стадии:

- на первой стадии происходит растворение оксидов кремния и алюминия в щелочной среде – концентрированном растворе NaOH или KOH;
- на второй – расщепление природных полимерных структур на мономеры;
- на третьей – схватывание и уплотнение в результате превращения мономеров в полимерные материалы.

В твердеющих геополимерах постепенно образуются трехмерные алюмосиликатные структуры с эмпирической формулой



где M – это атомы или катионы K , Na или Ca ; n – степень поликонденсации; z равно 1, 2, 3 или более. Структуру материала образуют тетраэдры $[SiO_4]^{4-}$ и $[AlO_4]^{5-}$, связанные между собой кислородными мостиками. Соединения $Si-O-Al$ замыкаются в цепи и кольца. Положительные ионы (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) компенсируют отрицательно заряженным четырехкоординатным Al .

Методами термического анализа, ядерного магнитного резонанса, ртутной порометрии и БЭТ было установлено, что в порах геополимера содержатся вода и катионы натрия или калия, химически с ним не

связанные. При высушивании они мигрируют на поверхность материала и подвергаются атмосферной карбонизации, что является причиной образования высолов на поверхности изделий.

Первым этапом структурообразования геополимеров является растворение алюмосиликатного сырья. По данным Duxson [176, 177], растворение стекловидного алюмосиликата происходит следующим образом: вначале идет обмен ионов H^+ на Ca^{2+} и Na^+ , затем – гидролиз алюмосиликатных соединений, разрушение деполимеризованной стекловидной структуры и расщепление соединений Si и Al на мономерные структуры.

Согласно упрощенной модели, предложенной Duxson, процесс геополимеризации начинается с растворения тонкоизмельченного, термически обработанного алюмосиликатного сырья в щелочной среде. При этом на степень растворения алюмосиликатного сырья влияют его дисперсность и реакционная способность алюминия в сырье. Растворение алюмосиликатного сырья путем щелочного гидролиза происходит при достаточном количестве воды и сопровождается разрушением соединений алюминия и кремния, которые переходят в раствор и накапливаются в виде отдельных частиц на поверхности (в мономерной форме). По мере накопления твердых частиц в растворе происходит его полимеризация, так называемая геополимеризация.

Provis и его соавторы [200] предлагают более сложную модель химических процессов твердения геополимера. Они считают, что после нескольких стадий превращений из силикатного и алюминатного мономеров образуются аморфный алюмосиликатный гель и цеолитная фаза (рис. 1.4). То есть при гидратации с увеличением растворимости алюминия (K/Al) в щелочном растворе происходит уменьшение отношения Si/Al .

Синтез геополимеров на основе алюмосиликатного сырья с высоким содержанием наночастиц Al_2O_3 , активированного щелочным гидроксидом, происходит через поверхностное разделение фаз без прохождения индукционного периода, присущего вяжущим с таким активатором [206]. На начальной стадии реакции геополимерный гель преобладает над силикатным гелем. По мере затвердевания смеси образуется цеолитная фаза, которая содержит кристаллический фюзит, и структура $Na-F$ геополимера становится типа эдингтонита.

Впоследствии такое объяснение механизма геополимеризации через щелочное растворение получило широкое распространение в научной литературе. При синтезе геополимеров процесс преобразования твердых частиц в гель происходит не в сильнощелочной среде, а в плохо сольватированных условиях.

Если на первом этапе создания геополимеров к ним относили только материалы, полученные на основе метакаолина, то затем при исследовании щелочных вяжущих пришли к выводу, что сходные механизмы твердения характерны и для аналогичных материалов на основе золы, шлака,

термически обработанных полевошпатных горных пород, а также других горных пород и техногенных продуктов алюмосиликатного состава.

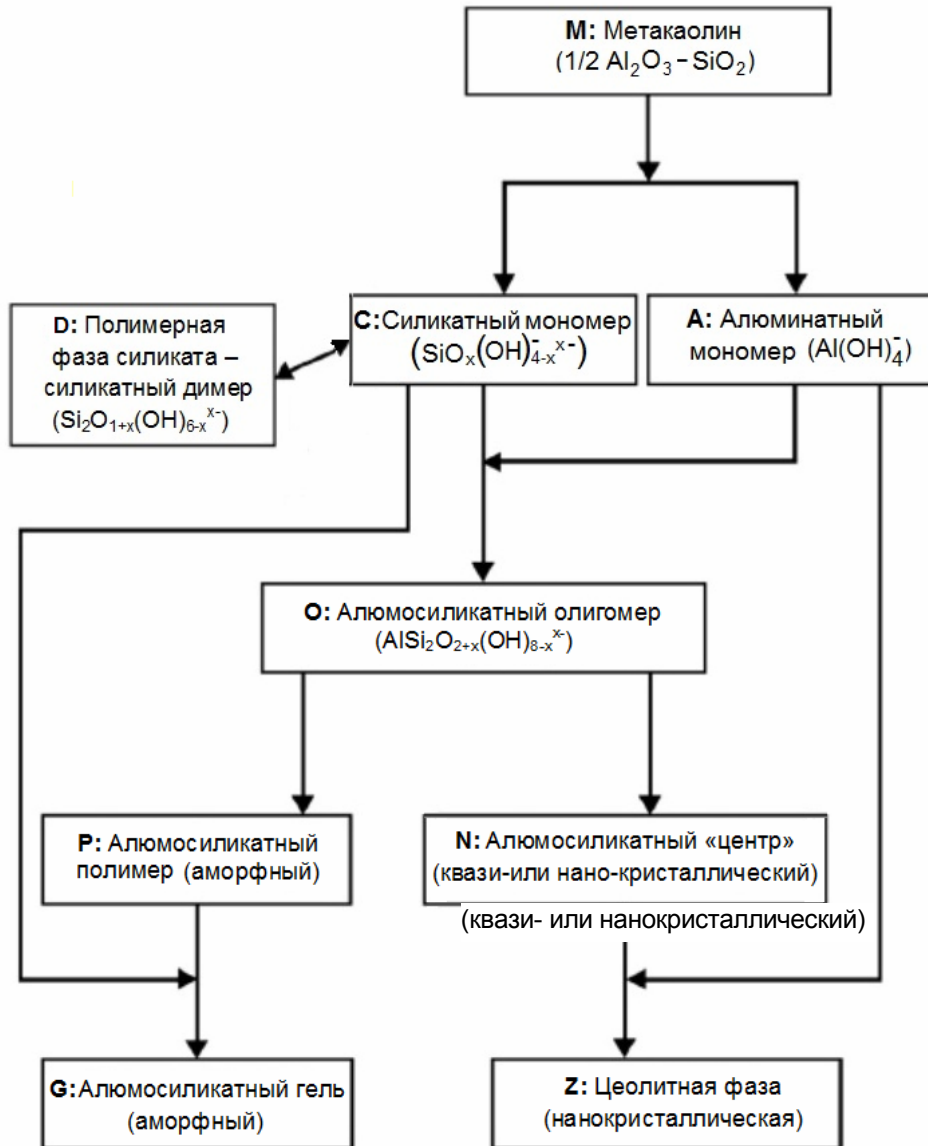
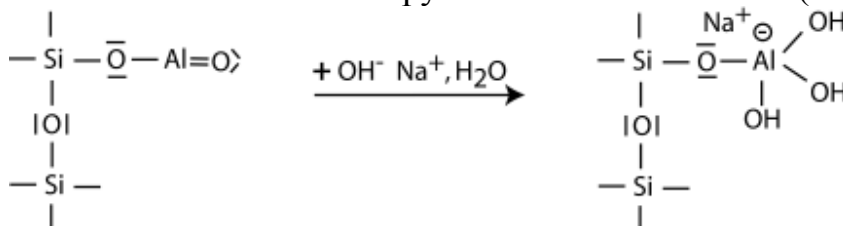


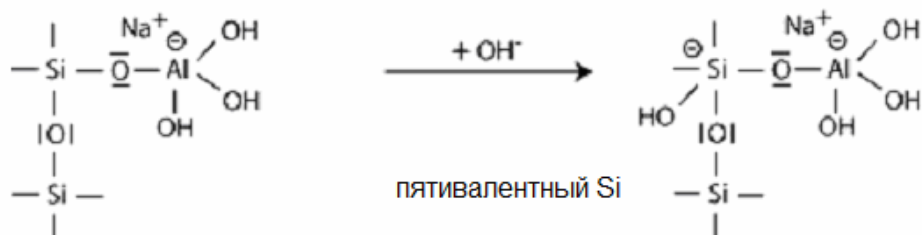
Рис. 1.4. Стадии процесса геополимеризации в соответствии с Provis и др. [200]

Проанализировав результаты исследований твердения геополимеров, Davidovits [153] описывает механизм химических реакций, проходящих при их структурообразовании, через взаимодействие с NaOH или KOH в 7 стадий:

- На первой стадии при начальном взаимодействии со щелочью образуется четырехвалентный Al в боковой группе силатов $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-(\text{OH})_3-\text{Na}^+$:



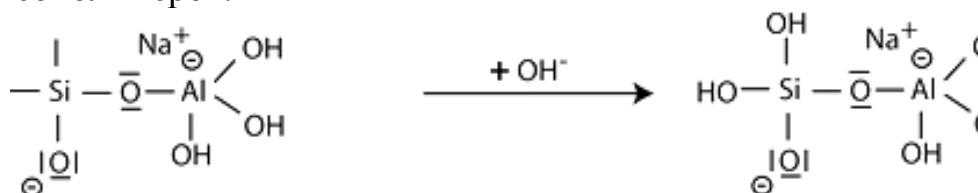
- На второй стадии начинается растворение щелочи с добавлением к атомам кремния гидроксильных групп OH^- , в результате чего увеличивается валентность электронов до пятивалентного состояния:



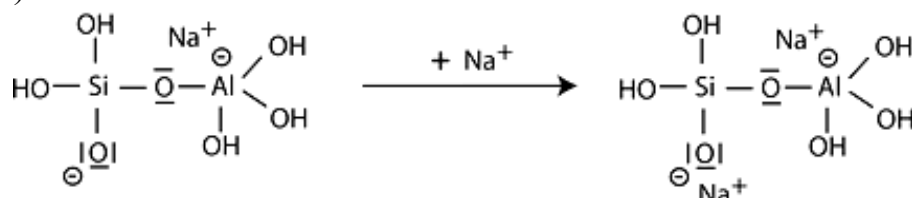
- На третьей стадии происходит отщепление кислорода, содержащегося в силоксане $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, путем передачи электрона от Si к O с образованием промежуточных силиановых групп $-\text{Si}-\text{OH}$ и основных силоксогрупп $\text{Si}-\text{O}-$:



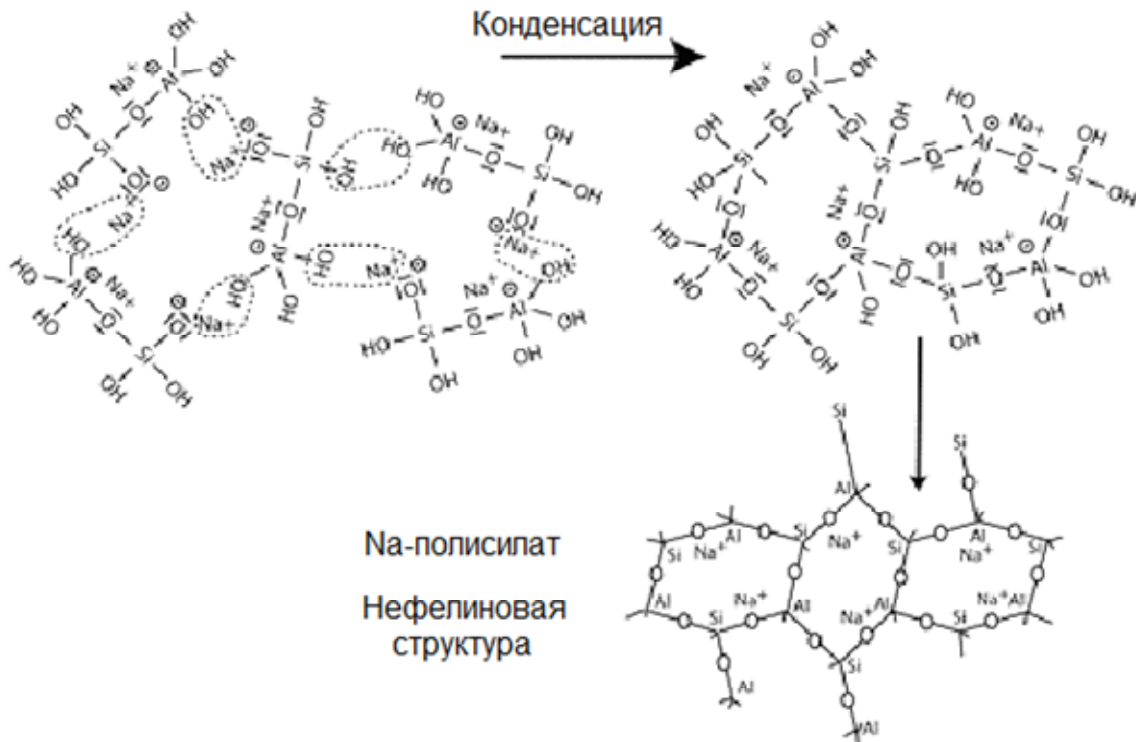
- На четвертой стадии продолжается образование силиановых групп $\text{Si}-\text{OH}$, образуются ортосилаты, которые являются первичными зародышами геополимеров:



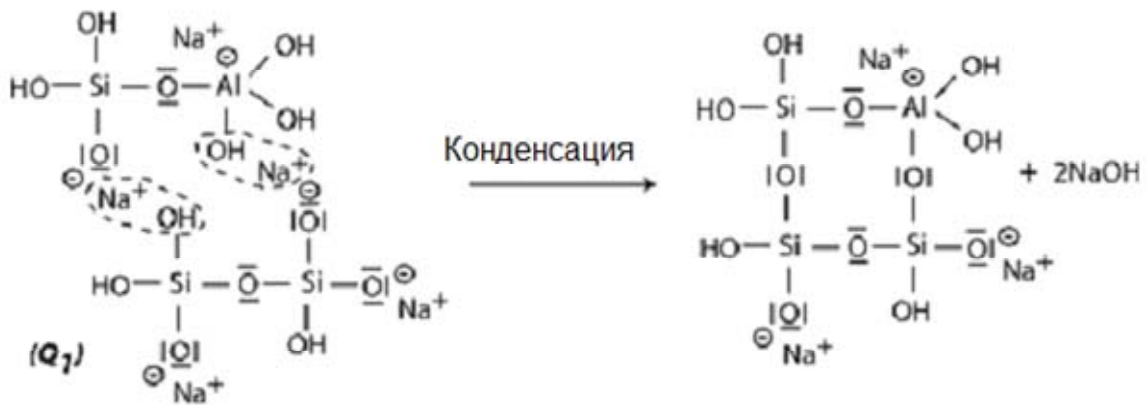
- На пятой стадии основные соединения $\text{Si}-\text{O}-$ вступают во взаимодействие с катионами натрия Na^+ , в результате чего образуются простые (концевые) связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Na}$:



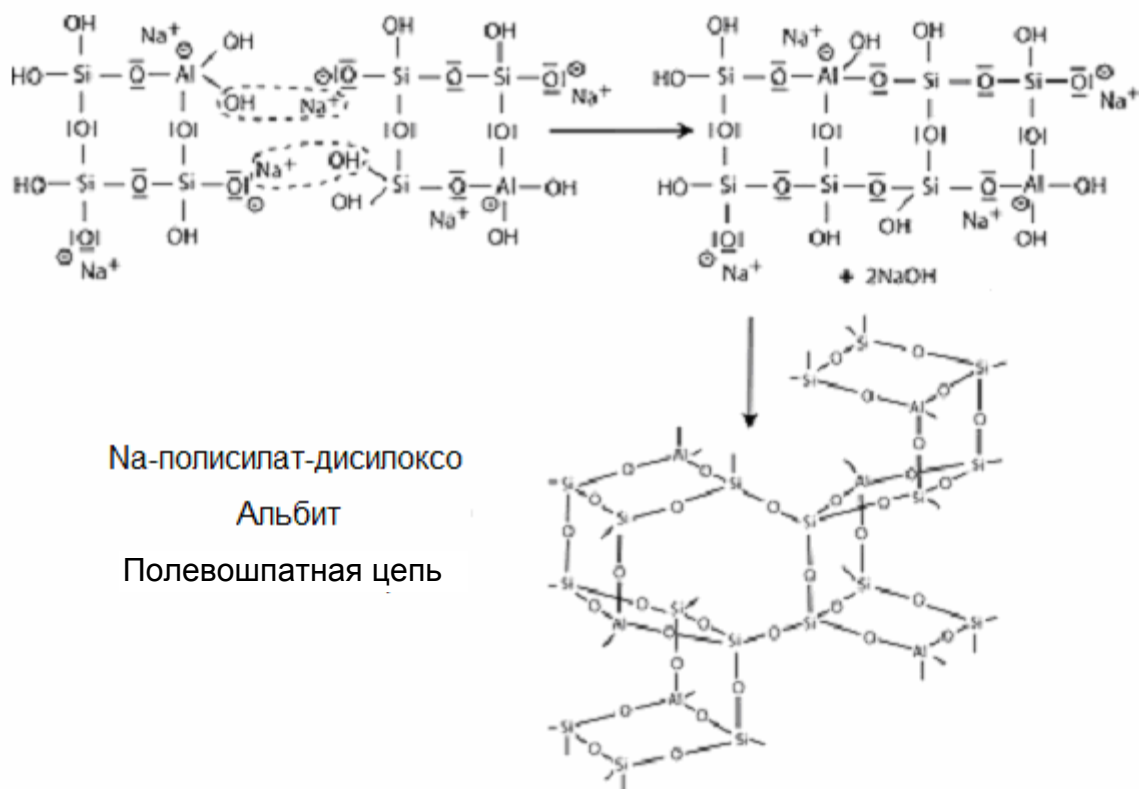
- При использовании в качестве активатора NaOH на шестой стадии происходит конденсация между ортосилатными молекулами, реакционно-активными группами $\text{Si}-\text{ONa}$ и гидроксоалюминатными группами $\text{OH}-\text{Al}$ с получением NaOH и образованием циклотрисилатных структур, в результате чего щелочь NaOH высвобождается и снова вступает в реакцию поликонденсации с образованием натрий-полисилатных нефелиновых структур:



- В присутствии жидкого стекла (растворимый Na-полисилат) на шестой стадии при конденсации молекул дисиликата и ортосиликата, реакционноактивных групп Si-ONa, Si-OH и гидроксоалюминатных групп OH-Al- образуется ортосилатно-дисилоксовая циклическая структура, где щелочь NaOH выделяется и реагирует снова:



- На седьмой стадии продолжается поликонденсация альбитной структуры натриевого полисилата-дисилоксо с образованием типичных полевошпатных цепочных структур:



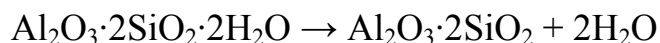
Свойства геополимеров, структура и области их применения зависят от соотношения Si/Al:

- Si/Al = 1 – материалы для изготовления кирпича, керамики и других огнестойких изделий;
- Si/Al = 2 – материалы для получения вяжущих, бетона с низким выделением углекислого газа при производстве, а также материалы для капсулирования ядовитых и токсичных отходов;
- Si/Al = 3 – материалы для изготовления стекловолокна, для производства оборудования, применяемого в литейной промышленности;
- Si/Al > 3 – материалы для создания герметизирующих покрытий;
- $20 < \text{Si/Al} < 35$ – материалы для изготовления огнестойких и стойких к воздействию высоких температур фиброматериалов.

Несмотря на то что процессы структурообразования геополимерных и других вяжущих исследованы еще недостаточно хорошо, эти вяжущие рассматриваются как перспективная ресурсосберегающая альтернатива портландцементу. Существенными достоинствами геополимеров являются их высокая прочность, плотность, водостойкость, тепло- и термостойкость, коррозионная стойкость [235, 232]. Однако на сегодняшний день наиболее значимое преимущество таких вяжущих заключается в возможности использования многотоннажных промышленных отходов, что является основой ресурсосбережения.

1.1.2. Геополимерные материалы на основе метакаолина

На ранних этапах развития геополимерных вяжущих в качестве алюмосиликатного сырья изначально применялся метакаолин – каолин, который подвергался температурной обработке при 750 °С [155]. Продолжительность такой обработки составляет 4...8 часов. При обжиге происходит дегидратация химической структуры каолина



Введение в каолин добавок золы или шлака позволяет сократить время обжига, необходимое для получения реакционноактивного метакаолина, до нескольких минут [139, 142, 218].

В соответствии с данными Xu и Deventer [219], в качестве сырьевых материалов подходят и отдельные разновидности алюмосиликатных минералов, такие, как ортодикоольцевые (альмандин, гроссуляр, силлиманит, андалузит, кианит), цепочные (сподумен, авгит), слоистые и каркасные (иллит, цельзиан) силикаты.

Для повышения реакционной активности алюмосиликатного сырья по отношению к щелочным затворителям и увеличения прочности геополимерного вяжущего его необходимо обжечь. В результате обжига происходят изменения в структуре алюмосиликатного сырья, сопровождающиеся увеличением содержания аморфной фазы, что повышает реакционную активность алюмосиликатов.

Согласно Davidovits, для получения высокопрочных и долговечных геополимерных материалов на основе цеолитов рекомендуется соблюдать следующие условия [155]:

- ✓ щелочной активизатор – растворимый силикат натрия с молярным отношением оксидов: $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1,85$;
- ✓ метакаолин: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (3,5...4,5), $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (0,2...0,48), $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0,8...1,6);
- ✓ соотношение между активизатором и метакаолином: $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ (10...25).

Granizo [15] при изучения вяжущих на основе метакаолина и различных щелочей обнаружил, что при использовании гидроксида натрия или низкомолекулярного жидкого стекла механизмы реакции у вяжущих различны.

В некоторых работах показано, что для получения высокопрочных геополимеров в качестве сырья может применяться метакаолин не только с небольшим содержанием SiO_2 , но и с более значительным содержанием оксида SiO_2 . Образование реактивной фазы происходит при соотношении Si/Al от 1,42 до 2,38. При этом в исходной золе-уносе соотношение Si/Al гораздо ниже, и это означает, что алюминий менее реактивный, чем кремний.

По мнению многих исследователей, при проектировании составов геополимерных вяжущих на основе метакаолинов, активированных гидрокси-

дами щелочных металлов, для получения вяжущих с наиболее высокими прочностными показателями необходимо обеспечивать в сырье соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равное 16...20. При низких и более высоких соотношениях идет недобор прочности.

Реакционная способность алюмосиликатного сырья также зависит от его дисперсности, которая оказывает существенное влияние на свойства геополимеров. Как правило, оптимальная дисперсность шлака не должна превышать 3500...4500 $\text{см}^2/\text{г}$. При более высоких значениях тонины помола шлака повышается его реакционная способность, в результате чего увеличиваются его водопотребность, пористость и снижается прочность вяжущего.

Установлено [139], что увеличение дисперсности метакАОлина с 15670 до 25550 $\text{м}^2/\text{кг}$ приводит к повышению прочности с 55 до 74 МПа. Согласно проведенным исследованиям, образуется достаточное количество реактивного по отношению к щелочи алюминия. За счет образования тетраэдрических форм алюминия $[\text{Al}(\text{OH})_4]$ происходит снижение отрицательного воздействия алюминия, что приводит к увеличению реактивной фазы.

При взаимодействии шлака или метакАОлина со щелочными активаторами свойства вяжущих на их основе будут различаться. Сырьевые материалы, в которых практически не содержится кальция (метакАОлин), быстрее измельчаются, и их дисперсность выше.

Однако все эти требования не распространяются на необожженные сырьевые материалы, такие, как зола-унос и доменный шлак, потому что содержащиеся в них кремний и алюминий находятся в неактивном состоянии.

При использовании золы-уноса могут быть ограничения по расходу воды, который необходимо принять минимальным при этом соотношении $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} \approx 10$.

1.1.3. Структурообразование шлакощелочных вяжущих

Шлакощелочные вяжущие [13] были разработаны и исследованы В.Д. Глуховским и его сотрудниками в процессе развития полученной ими ранее другой разновидности вяжущих щелочной активации – грунтосиликатов [11]. Davidovits [162] отмечал особую роль этих исследований для создания предпосылок развития геополимерных материалов.

Щлакощелочные вяжущие разрабатывались в условиях дефицита цемента, и основной задачей этих работ было увеличение производства валового объема общестроительных цементов. При исследовании свойств новой разновидности цемента было установлено, что по некоторым характеристикам они превосходят портландцемент. В частности, шлакощелочные вяжущие имели намного более высокие прочность, морозостойкость и температуростойкость. Кроме того, для производства бетона на основе активированных щелочами шлаков могут быть

использованы низкокачественные заполнители, засоренные глинистыми и органическими примесями. Было также установлено, что дисперсные примеси заполнителя не оказывают негативного действия на структурообразование шлакощелочных вяжущих. Благодаря этой особенности были разработаны композиционные шлакощелочные вяжущие [13, 58-62, 65-67, 99-116]. В качестве компонента такого вяжущего использовали глины, известняки, гравелитовые горные породы, золы и многие другие природные и техногенные материалы.

Palomo с соавторами [195] установили, что существует две модели активации щелочью. Первая модель активизации распространяется на шлакощелочное вяжущее, когда доменный шлак ($Si + Ca$) активизируется среднещелочным раствором. В этом случае главными продуктами реакции являются гидросиликаты кальция CSH. По второй модели сильнощелочными растворами активизируются алюмосиликатные соединения, такие, как метакаолин, основными оксидами которого являются оксиды Si и Al , при этом полученный материал обладает высокой прочностью при сжатии и характеризуется полимерной структурой.

Калашников В.И. и его сотрудники разработали вяжущие [10], которые активируются при пониженных, в сравнении с обычными шлакощелочными вяжущими, дозировках щелочей. В такие вяжущие вводится до 40 % глин и некоторых других дисперсных горных пород.

Рахимовым Р.З. и его сотрудниками проведены системные исследования [102, 111, 113, 116] структурообразования композиционных шлакощелочных вяжущих, которые можно считать геополимерными вяжущими или близкими к ним по составу и механизму структурообразования. В состав этих вяжущих в качестве основного компонента входит доменный шлак, а в качестве добавок – различные измельченные природные или техногенные материалы: цеолитные породы, бой керамического кирпича, бетонный лом, кварцевый песок, отработанная формовочная смесь, зола, микрокремнезем и др [99-101, 105-128]. Для активации твердения в этих исследованиях использовались сода, щелочи, жидкое стекло.

Рахимовой Н.Р. установлено, что при замещении карбоната натрия, применяемого в качестве активатора, на жидкое стекло уменьшается содержание в продуктах реакции кальцита и увеличивается содержание тоберморита [104]. Образование кальцита происходит за счет вовлечения из воздуха углекислого газа при затворении и в результате обменных реакций при взаимодействии шлака с силикатом натрия. Эти выводы согласуются с данными Бутта Ю.М. и его сотрудников [5]. Среди продуктов взаимодействия шлака с растворимым стеклом, по данным [104], присутствуют также гидрогранаты и гидроалюмосиликаты натрия.

С помощью термического, дериватографического анализов и дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что в составе

новообразований присутствуют шабазит $(\text{CaNa}_2)[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]6\text{H}_2\text{O}$ и гибшит $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [104].

По мнению Рахимовой Н.Р., постадийно процесс структурообразования шлакощелочного камня можно описать следующим образом.

На первой стадии происходит самопроизвольное диспергирование частиц шлака в условиях щелочной среды, сводящееся к разрыву ионных $\text{Me}-\text{O}$ и ковалентных $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ связей. В результате сорбционно-химического диспергирования образуются щелочные коллоидные золи, одновременно проходит коагуляция – гелеобразование [104]. Роль щелочного катиона на начальной стадии гидратации шлака (стадии диспергирования) заключается в поддержании необходимой для деструкции прочных ковалентных связей ионной силы среды затворения и участия в переводе продуктов деструкции в коллоидную фазу.

На второй стадии образуется и развивается конденсационная структура в результате процесса адсорбционного и химического диспергирования коллоидных фракций за счет увеличения дисперсной фазы.

На третьей стадии наличие зерен первичной твердой фазы, а также появление в результате развития конденсационной структуры микрочастиц в коллоидной области обуславливают выкристаллизовывание новообразований. Развитие этого процесса приводит к формированию кристаллической структуры цементного камня. Состав продуктов кристаллизации шлакощелочного цемента определяется составом шлаков, активатора твердения [30, 150]. Наличие постоянной высокощелочной среды создает условия для образования смешанных новообразований щелочно-щелочеземельного состава. В общем виде фазовый состав продуктов твердения шлакощелочных цементов представлен преимущественно тоберморитоподобными низкоосновными гидросиликатами кальция группы $\text{CSH}(\text{B})$, гидрогранатами переменного состава, кремниевой кислотой, цеолитами и щелочно-щелочеземельными соединениями.

Зола при введении ее в состав шлакощелочного вяжущего оказывает значительное влияние на структурообразование. Рахимова Н.Р. отмечает [104], что дисперсная часть золы проявляет активность уже на первой стадии твердения за счет участия в реакции аморфного кремнезема. При этом в жидкую фазу выделяются ионы Ca^{2+} , что повышает гидролитическую деструкцию золы. За счет смещения химического равновесия между оксидами Na_2O и K_2O сохраняется высокая концентрация Na_2O . Полиминеральный, полидисперсный и полифазовый составы золы обуславливают ее участие на всех стадиях твердения камня.

В отношении проявления активности аморфного кремнезема влияние добавки боя керамического кирпича на твердение шлакощелочного вяжущего во многом сходно с влиянием золы [102]. Более высокая концентрация кремнезема в составе боя кирпича по сравнению с золой, наличие кристобалита и полевых шпатов создают условия для формиро-

вания дисперсионной среды камня с еще меньшей основностью по сравнению с камнем с добавкой золы. На рис. 1.5 представлены схемы структурообразования композиционных шлакощелочных вяжущих с добавками физически и химически активных наполнителей [104].

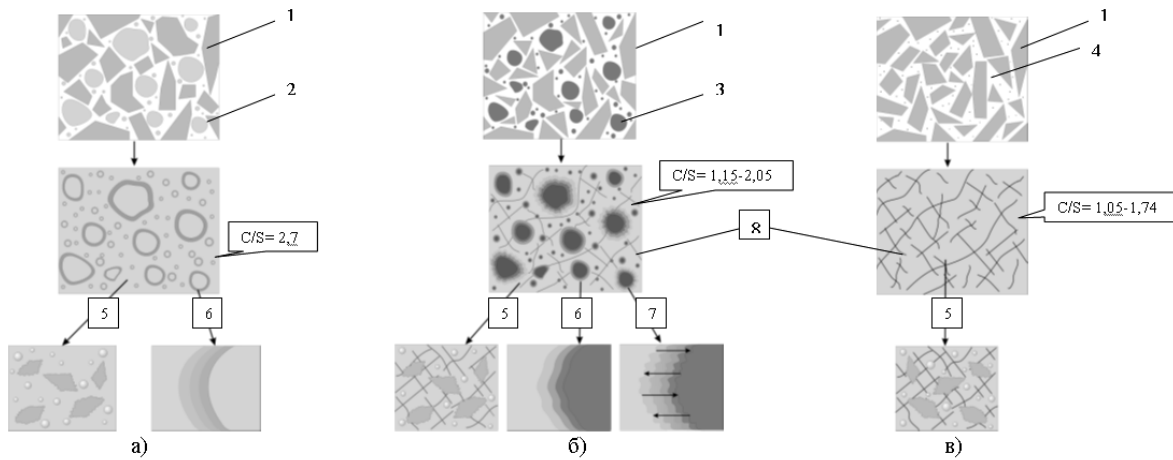


Рис. 1.5. Модели [104] структур и структурных элементов камня КШЩВ с физически активными наполнителями (а), физически и химически активными (б) наполнителями, химически активными модификаторами (в):
 1 – шлак; 2 – физически активная добавка; 3 – физически и химически активная добавка; 4 – химически активный модификатор; 5 – дисперсионная среда; 6 – «развивающийся» межфазный слой; 7 – «взаимопроникающий» межфазный слой; 8 – каркас

1.1.3. Геополимеры на основе зол ТЭС

Золы ТЭС – неорганическая часть угля и других видов твердого ископаемого топлива, остающаяся после его сжигания. Минеральная часть углей представлена глинистыми минералами, слюдами, кварцем. Зола состоит в основном из дисперсных частиц сферической формы размером от 1 до 100 мкм [55]. Частицы имеют развитую внутреннюю поверхность и при помоле легко измельчаются.

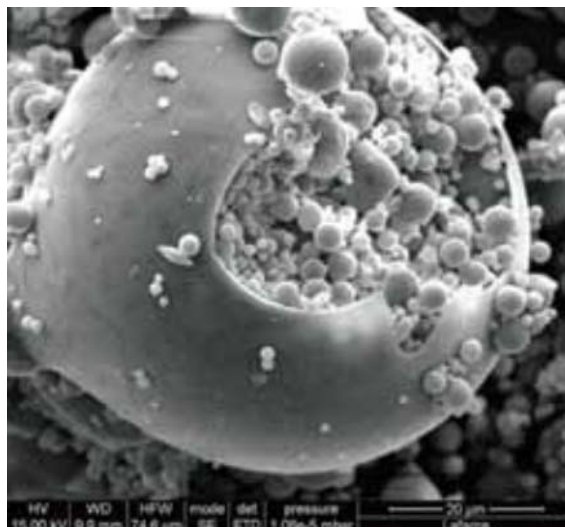


Рис. 1.6. Электронная микрофотография золы [132]

В золе содержится неорганическое и органическое вещество. Последнее представлено несгоревшим углем. Зола проходит в процессе сжигания топлива кратковременную тепловую обработку при температуре 1200...1600 °С. При быстром охлаждении золы в ней образуется значительная доля стекловидных фаз, что, наряду с высокой удельной поверхностью золы-уноса – 200...600 м²/кг, является причиной проявления вяжущих или пуццолановых свойств золы.

Химический состав зол представлен в основном оксидами кремния, алюминия и кальция. В качестве второстепенных зола содержит оксиды железа, магния, серы, натрия и калия. Минеральный состав включает стекловидные фазы, а также кристаллические составляющие, такие, как различные модификации кварца, мелилит, волластонит и др. Реакционная способность золы определяется содержанием в ней термодинамически менее устойчивой стеклофазы, кристаллические минералы обычно инертны.

Содержание в золе несгоревших углеродистых частиц, характеризующееся потерями при прокаливании, может достигать 30 %.

Далеко не все золы обладают химико-минералогическим составом, пригодным для получения геополимерных материалов. В основном используются кислые золы с низким содержанием СаО и высоким содержанием оксида алюминия и кремния [242].

Для производства геополимерного вяжущего на основе золы в качестве модифицирующего компонента используется доменный гранулированный шлак [157, 198], доля которого в вяжущем достигает 50 % и более. При таком высоком содержании этого компонента вяжущее можно считать гибридным. Шлак целесообразно вводить в состав вяжущего при использовании высококальциевой золы и активации твердения гидроксидом натрия. Применение добавки шлака позволяет повысить прочность вяжущего и темпы ее набора, а также снизить усадочные деформации.

В качестве активатора процесса геополимеризации используются два вида щелочных соединений:

- ✓ щелочи – NaOH и KOH [243];
- ✓ натриевое, калиевое или смешанное жидкое стекло.

Скорость протекания геополимерных реакций выше, если щелочным активатором служит раствор гидроксида щелочного металла, силиката натрия или силиката калия, в сравнении со скоростью реакций при использовании только гидроксида щелочного металла.

Для активации твердения некоторых геополимеров могут применяться карбонат калия и лимонная кислота.

Экспериментами, проведенными авторами [199], было доказано, что введение в состав геополимерного вяжущего на основе золы-уноса небольшого количества оксида циркония позволит существенно повысить его прочность за счет формирования при многократном повторении и

уплотнении трехмерных полисилатных цепей, в результате образования которых происходит уменьшение подвижности ионов натрия.

В работе [138] отмечается, что лучшим способом повышения прочности вяжущего является следующая процедура приготовления: растворение гидроксида щелочи в воде и перемешивание в течение 2 минут, добавление пуццолана в щелочной раствор и перемешивание в течение 15 минут в миксере, а затем введение силиката натрия и перемешивание в течение 15 минут.

Для геополимерных вяжущих на основе зол-уноса и метакаолина, активированных растворами щелочных силикатов, предпочтительно твердение при тепловой обработке [184, 187, 133, 198, 205, 215]. Эффективность тепловой обработки таких вяжущих повышается с увеличением температуры и продолжительности твердения. В различных источниках [171, 185, 186] рекомендуется назначать продолжительность твердения около 7...48 часов, температурный интервал 20...80 °С.

Для смешанных вяжущих на основе золы-уноса и шлака, активированных силикатом натрия, предпочтительны нормальные условия твердения, а также низкотемпературная тепловлажностная обработка (20...80 °С) в течение непродолжительного периода времени. На этапе тепловой обработки важно не допускать сухого прогрева [179], который затрудняет процессы гидратации шлака и снижает прочность геополимерного вяжущего.

При использовании в качестве активаторов только щелочей для геополимерных вяжущих на основе золы-уноса или метакаолина следует применять только тепловую обработку, а при наличии в составе добавки шлака могут быть выбраны и нормальные условия твердения, и тепловлажностная обработка.

Van Jaarsveld и др. [185, 186] отмечают, что прогрев при повышенной температуре в течение длительного времени может привести к разупрочнению твердеющего материала. Palomo и его соавторы, исследовавшие геополимерное вяжущее на основе золы-уноса, подтвердили, что температура и продолжительность твердения значительно влияют на прочность при сжатии, хотя и не одинаково, в зависимости от вида алюмосиликата. При температуре 60 °С, поддерживаемой в течение 48 часов, прочность геополимерного бетона на основе золы-уноса значительно повысилась. В большинстве случаев 70 % прочности бетон набирает в течение первых 24 часов. Это связано с тем, что процесс полимеризации происходит очень быстро – в течение 24 часов, а дальше бетон набирает прочность незначительно. В щелочных вяжущих на основе золы-уноса, согласно [138], в зависимости от продолжительности твердения и температуры тепловой обработки уменьшается количество свободного Al, образуются различные продукты реакции, принимающие участие в формировании однородной

алюмосиликатной матрицы; в результате чего повышаются прочность и долговечность вяжущего.

Геополимерное вяжущее на основе золы-уноса было получено в результате активации золы-уноса класса F высококонцентрированным раствором щелочи при последующей тепловой обработке при 60...80 °С [183]. Технология получения вяжущего является составной частью технологии производства бетона. Состав новообразований вяжущего представлен алюмосиликатным гелем с соотношением Si/Al=1...2, который при полимеризации переходит в цеолитные формы – натриевый шабазит и содалит [214]. Одним из недостатков вяжущего, снижающим области его использования, является присутствие щелочи, оказывающей раздражающее действие.

Геополимерное вяжущее на основе золы-уноса, получаемое по более безопасной технологии, отличается присутствием в составе силиката натрия и минеральной добавки шлака при соотношении Si:Al = 2. Присутствие добавки шлака вызывает твердение вяжущего при нормальных условиях [213]. По классификации данное вяжущее относится к кальций-калиевым полисилат-силоксидным вяжущим.

Также к безопасным вяжущим на основе золы-уноса может быть отнесено вяжущее, которое получено из золы-уноса, активированной силикатом натрия, твердеющее только в условиях тепловой обработки при температуре 90 °С в течение 18 часов [211].

Геополимерные вяжущие на основе золы-уноса обладают [155] следующими свойствами:

- ✓ усадка при схватывании <0,05 %;
- ✓ прочность на сжатие – более 90 МПа через 28 сут, а для быстро твердеющих высокопрочных геополимеров – 20 МПа через 4 часа;
- ✓ прочность при изгибе – 10...15 МПа через 28 сут, а для быстро твердеющих высокопрочных геополимеров – 10 МПа после 24 часов;
- ✓ модуль упругости – более 2 ГПа;
- ✓ после 180 циклов замораживания-оттаивания потеря массы менее 0,1 %, а потеря прочности менее 5 %;
- ✓ после 180 циклов увлажнения-высушивания потеря массы менее 0,1 %;
- ✓ выщелачивание в воде после 180 дней – K₂O менее 0,015 %;
- ✓ водопоглощение менее 3 %;
- ✓ гидравлическая проницаемость – 10 м/с;
- ✓ потеря массы под действием 10 % раствора серной кислоты – 0,1 % в сут;
- ✓ потеря массы под действием 10 % раствора серной кислоты – 0,1 % в сут;
- ✓ потеря массы под действием 50 % КОН – 0,2 % в сут.

Jaarsveld с соавторами [185] отмечают, что активность и сроки схватывания и твердения вяжущего зависят от вида золы-уноса. Зола-унос с высоким содержанием СаО обладает высокой прочностью в ранние сроки твердения, потому что формируются гидроалюминаты кальция.

1.1.4. Вяжущие на основе магматических горных пород

Многие аспекты твердения геополимерного вяжущего на основе магматических горных пород исследованы далеко не полностью [1]. Сложность изучения механизма структурообразования геополимерных материалов заключается в отсутствии достоверных экспериментальных методик идентификации процессов, протекающих при твердении этих вяжущих. Кроме того, в научно-технической литературе крайне мало данных о влиянии различных факторов на свойства геополимерных вяжущих на основе магматических горных пород.

Магматические горные породы характеризуются высокой инертностью по отношению ко многим химическим веществам, однако они могут растворяться в концентрированных щелочных растворах с последующей геополимеризацией [155]. Полученные на базе магматических горных пород вяжущие [17, 18, 21, 23, 156, 155] имеют характеристики, сопоставимые с характеристиками геополимеров на основе зол-уноса.

В процессе выполнения международного проекта GEOCISTEM [156] были исследованы пирокластические магматические горные породы, в составе которых суммарное содержание оксидов калия и натрия составляло около 10 %.

Пробы горных пород отбирались в вулканических областях Испании, Италии и Греции. После предварительной оценки химического и минералогического состава отобранных проб, положение которых на TAS-диаграмме показано на рис. 1.7, было выбрано 10 горных пород, на основе которых в ходе исследования получены геополимерные вяжущие, имевшие через 28 суток прочность 50-60 МПа [156].

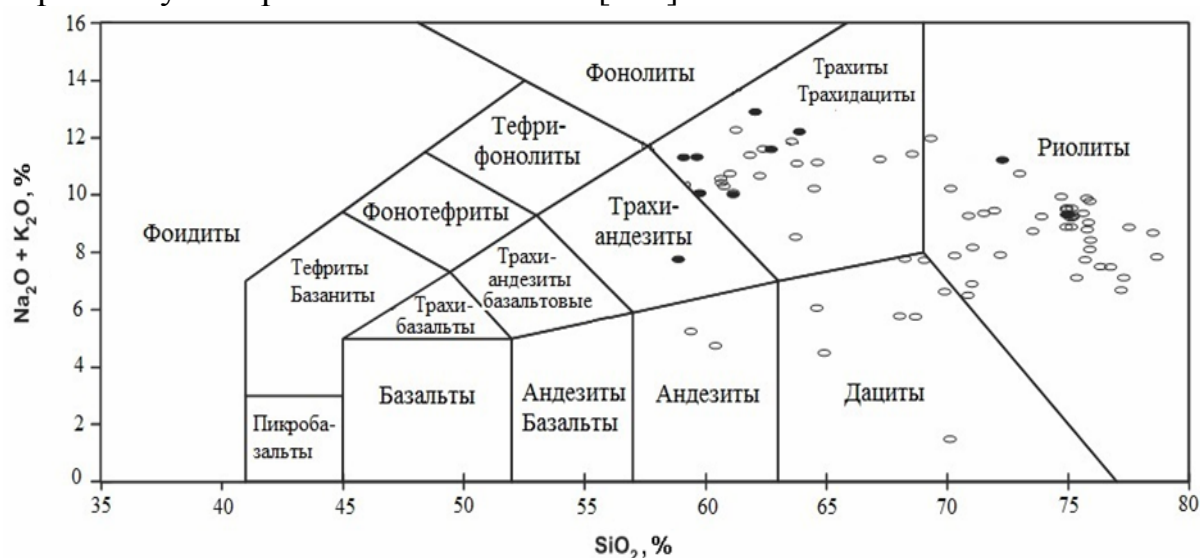


Рис. 1.7. Положение исследованных горных пород при выполнении проекта GEOCISTEM на TAS-диаграмме

Считается [155], что структурообразование геополимерных вяжущих на основе горных пород в значительной степени зависит от растворения Si

и Al и вида щелочного активатора, однако анализ данных [219] о влиянии растворимости в щелочных растворах Si и Al на прочность геополимерных вяжущих на основе различных минералов показывает, что корреляция между этими характеристиками отсутствует.

Hu и van Deventer [219] изучали возможность использования в качестве сырья для получения геополимеров некоторых видов алюмосиликатных минералов совместно с каолинитом при соотношении 2:1. В ходе этих исследований было установлено, что после активации растворами щелочей КОН и NaOH алюмосиликатные минералы схватываются и набирают прочность. Прочность композиционных вяжущих находилась в широком интервале – от 5 до 18,9 МПа, при этом вяжущие, в которых активатором твердения выступал гидроксид калия, была на 15-30 % выше, чем при использовании NaOH (см. табл. 1.1).

Т а б л и ц а 1.1

Концентрация Si и Al в растворах щелочей после выдерживания в них различных минералов в течение 5 часов и прочность геополимерных вяжущих, полученных на основе этих минералов по данным [219]

Минерал	Концентрация, ‰				Прочность, МПа	
	10 н NaOH		10 н КОН			
	Si	Al	Si	Al	КОН	NaOH
Альмандин	69,5	44,75	65	41,75	10,3	8,5
Гроссуляр	231	3,05	189,5	3,1	16,7	14,5
силлиманит	33,75	33,8	39,85	34,65	12,7	6,5
андалузит	42,5	43,75	37,05	39,25	11,1	8,8
кианит	32,5	30,2	29,85	28,15	6,8	6,3
сподумен	54	31,95	45,45	25,75	13,1	5
авгит	215,5	133	236,5	135,5	6,7	5
иллит	76	30,6	72,5	29	7,1	5,8
цельзиан	157,5	121	119	97	9,7	8,7
Содалит	78	88,5	301	246	15	10,3
Стильбит	615	201,5	491	165	18,9	14,2
Гейландит	293	105	216	82,5	7,4	5,6
Анортит	156	73	131	61,5	14,4	6

Исследование влияния степени растворения Si и Al показало, что она оказывает неоднозначное влияние на прочность вяжущего. В одних случаях при высоком растворении Al, например, вяжущее на основе авгита имеет низкую прочность, в других (вяжущее на основе стильбита) – высокую. С другой стороны, при низкой степени растворения алюминия у гроссуляра на его основе может быть получено вяжущее с высокой прочностью. Эти факты свидетельствуют, по мнению Davidovits [155], о инконгруэнтном, ковалентном механизме структурообразования.

Каолинит, добавленный в щелочной раствор, выполняет роль (Na, K)-полисиликатной матрицы, которая встраивается в породообразующие

частицы и происходит повторное растворение молекул, по существу образуется аморфный кремнезем. Каолинит играет важную роль при взаимодействии с поверхностями порообразующих частиц.

Исследования [17, 19, 22] геополимерных вяжущих на основе различных горных пород – габбро-диабаз, базальта, перидотита, дацита и гранитов различных месторождений – показали, что после измельчения до удельной поверхности более $300 \text{ м}^2/\text{кг}$ и активации гидроксидом натрия или калия они способны набирать прочность $20\text{...}40 \text{ МПа}$ только при тепловой обработке.

Исследованные горные породы при активации метасиликатом натрия и гидроксидом натрия в нормальных условиях не проявляют вяжущих свойств. После тепловлажностной обработки при температуре $60\text{...}105 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 8-10 часов прочность вяжущих достигает $22\text{...}37 \text{ МПа}$ (рис. 1.8). Существенным недостатком этих вяжущих является их низкая водостойкость – при длительном насыщении водой их прочность снижается на $65\text{...}85\%$. Однако эти вяжущие являются неводостойкими, что позволяет отнести их к воздушному типу.

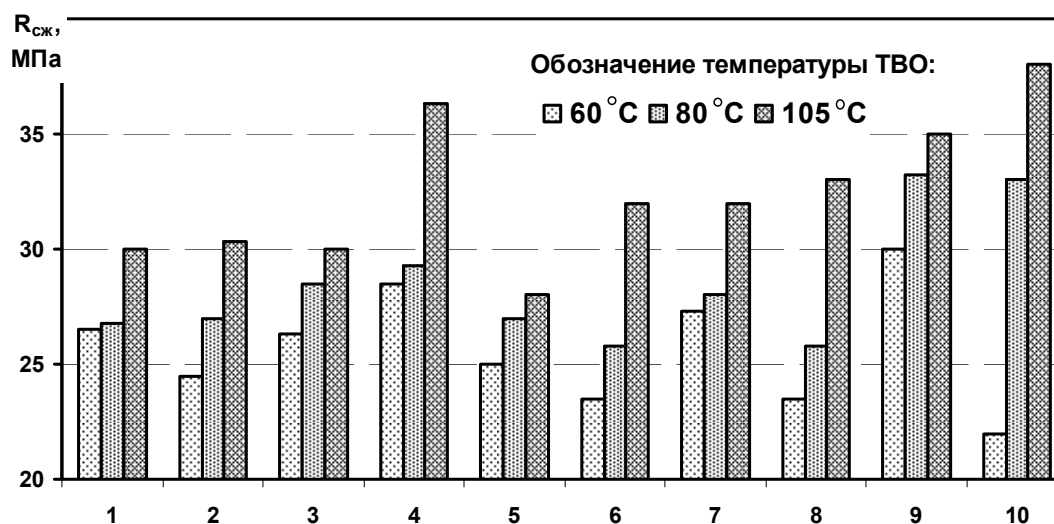


Рис. 1.8. Прочность вяжущих из горных пород без шлака после тепловой обработки:
 1 – гранит Павловский; 2 – гранит Хребетский; 3 – перидотит; 4 – базальт;
 5 – гранит розовый; 6 – гранит с роговой обманкой; 7 – гранит биотитовый;
 8 – гранит плагиоклазовый; 9 – габбро-диабаз; 10 – дацит

Введение в состав вяжущего на основе магматических горных пород добавки шлака в количестве $8\text{...}30 \%$ дает значительный прирост прочности (см. рис. 1.8) и позволяет получить вяжущее, которое при продолжительном насыщении водой не теряет прочности (рис. 1.9).

Ключевой вопрос структурообразования исследуемого геополимерного вяжущего, по которому в настоящее время ведется дискуссия, – являются ли измельченные магматические горные породы химически активным компонентом вяжущего или они играют роль заполнителя, основное

влияние которого на структурообразование вяжущего заключается в снижении усадки матрицы продуктов реакции шлака и жидкого стекла. Влияние этого фактора может быть велико с учетом высоких значений усадки геополимерных вяжущих, активированных жидким стеклом [34].

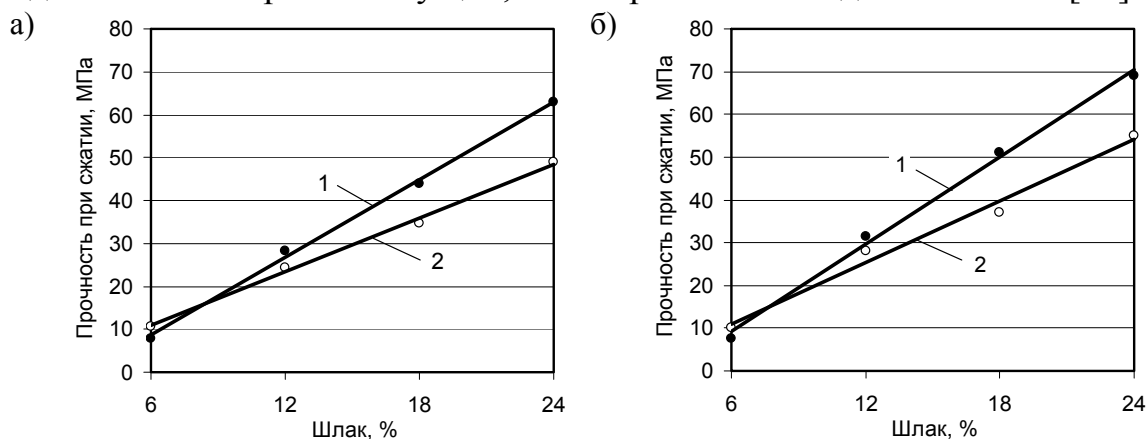


Рис. 1.9. Влияние дозировки шлака на прочность при сжатии вяжущего на основе базальта (а) и гранита (б) при твердении в воде (1) и во влажностных условиях (2)

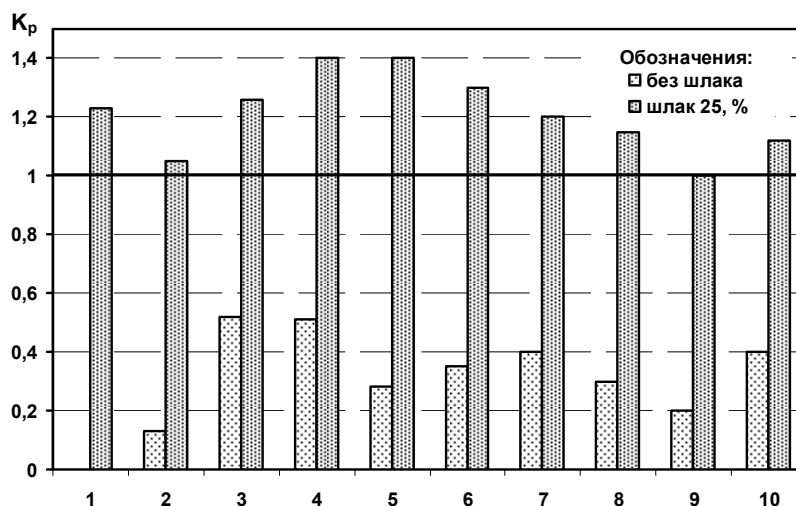


Рис. 1.10. Коэффициент размягчения геополимерного камня на основе различных горных пород без добавки и с добавкой 25 масс. % шлака, активированных низкомолекулярным жидким стеклом, после насыщения образцов водой в течение 60 сут (обозначения по рис. 1.8)

В пользу гипотезы о преобладающем вкладе магматических горных пород в структурообразование вяжущих в качестве заполнителя косвенно свидетельствует их большой возраст – от десятков миллионов до 2...3 миллиардов. лет, что характеризует эти породы с точки зрения технологии строительных материалов как химически инертные компоненты.

Если рассматривать исследованные магматические породы как инертный компонент, то твердение вяжущего происходит при срастании частиц измельченных горных пород за счет заполнения пространства между ними продуктами реакции шлака и щелочного активатора. При этом

на темпы твердения и конечную прочность влияние будет оказывать только повышение удельной поверхности активного компонента – шлака, а степень измельчения горной породы не будет сказываться на прочностных характеристиках вяжущего. Однако полученные нами экспериментальные данные [23] по влиянию тонкости измельчения компонентов вяжущего на их прочностные характеристики не подтверждают эту гипотезу.

Влияние удельной поверхности горной породы на прочность повышается при увеличении продолжительности твердения. Через 28 суток твердения в нормальных условиях прочность практически линейно зависит от удельной поверхности шлака и гранита, хотя влияние тонкости помола горной породы приблизительно в 3 раза меньше.

Экспериментальное определение влияния удельной поверхности различных горных пород со шлаком на прочность вяжущих, твердевших 28 суток в нормальных условиях, показало, что зависимости имеют практически линейный характер (рис. 1.11). Полученные зависимости свидетельствуют о том, что все исследованные породы являются активным компонентом вяжущего, однако их активность в вяжущем значительно различается.

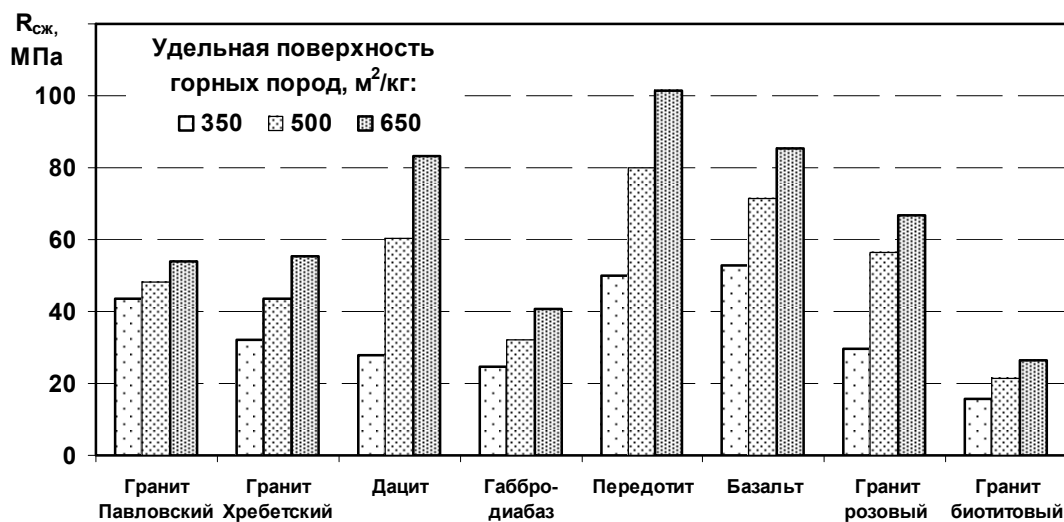


Рис. 1.11. Зависимость прочности вяжущих при сжатии от удельной поверхности горных пород

Получение гидравлического вяжущего на основе магматических горных пород, твердеющего в нормальных условиях и при тепловлажностной обработке, возможно при замещении горной породы на 8 % и более доменным шлаком. Увеличение дозировки шлака до 24 % приводит к многократному повышению прочности, что характеризует шлак как ключевой компонент в структурообразовании геополимерного вяжущего на основе магматических горных пород.

Роль магматической породы на ранних стадиях твердения сводится в основном к снижению усадочных деформаций в матрице продуктов реакции шлака и щелочного активатора. Из-за низкой химической активности горных пород при их взаимодействии с щелочным активатором

вклад этого фактора в структурообразование вяжущих проявляется на более поздних стадиях твердения.

Были проведены исследования [227] свойств композиционного шлакощелочного вяжущего, в котором от 20 до 60 % шлака было замещено базальтом. Для активации вяжущего использовался щелочной раствор, состоящий из одной части жидкого натриевого стекла и гидроксида натрия. Применялось жидкое стекло с $M_c=1,88$ и плотностью $1,46 \text{ г/см}^3$. Количество активатора составляло 6 % от веса вяжущего. Геополимерные вяжущие твердели 1 сутки в формах и последующие 3, 7, 28 и 90 суток – при 100 % относительной влажности.

Для исследований использовались доменный гранулированный шлак и базальт, химический состав которых приведен в табл. 1.2.

Т а б л и ц а 1.2

Химический состав базальта и шлака

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	ппп	Сумма
Шлак	37,81	13,14	0,23	38,70	7,11	1,03	0,19	1,19	0,40	0,17	-	99,97
Базальт	43,66	13,42	14,81	9,10	7,62	2,65	1,71	0,01	5,14	0,33	1,45	99,90

Результаты химического анализа состава доменного гранулированного шлака показали, что он состоит из кислых оксидов с коэффициентом основности 0,90 $(CaO+MgO)/(SiO_2+Al_2O_3)$, в то время, как коэффициент основности базальта, содержащего кислые оксиды, 0,14.

Рентгенодифракционным анализом было зафиксировано, что шлак представляет собой материал с почти полностью стекловидной аморфной структурой, а базальт имеет преимущественно кристаллическую структуру с минералами авгита, плагиоклаза и оливина, железистого диопсида и кристобалита с низким содержанием SiO₂ [227].

Сроки схватывания шлакощелочного вяжущего с добавкой базальта приведены на рис. 1.12.

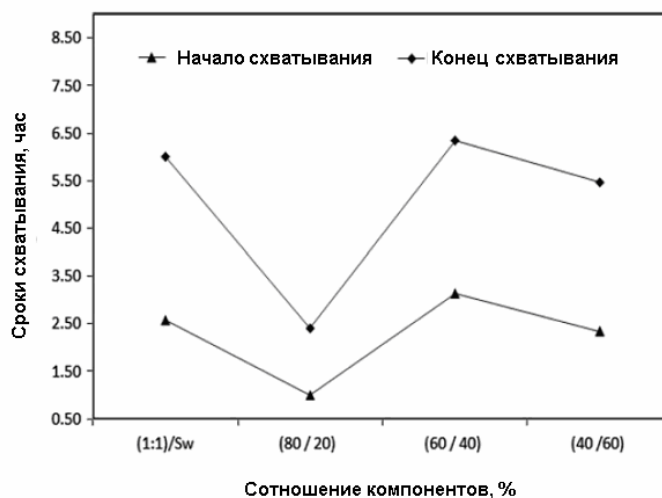


Рис.1.12. Сроки схватывания шлакощелочного вяжущего при замещении шлака базальтом в количестве 20, 40 и 60 % [227]

Из данных, приведенных на рис. 1.12, видно, что сроки схватывания шлакощелочного вяжущего при введении добавки базальта в количестве 20 и 60 % сокращаются. Это связано с наличием большого количества оксида железа в присутствующем в вяжущем базальте, который сокращает время схватывания. Однако при замещении шлака базальтом в количестве 40 % сроки схватывания увеличиваются, что связано с тем, что кристаллические фазы базальта имеют низкую реакционную активность. При содержании базальта в шлакощелочном вяжущем свыше 40 %, то есть при его 60 %-й дозировке, сроки схватывания сокращаются из-за более высокого влияния оксида железа, который преобладает над кристаллическими фазами базальта.

На рис. 1.13 приведены результаты влияния продолжительности твердения геополимерного вяжущего на основе шлака и добавки базальта на содержание химически связанной воды при выдерживании образцов при 100 % относительной влажности.

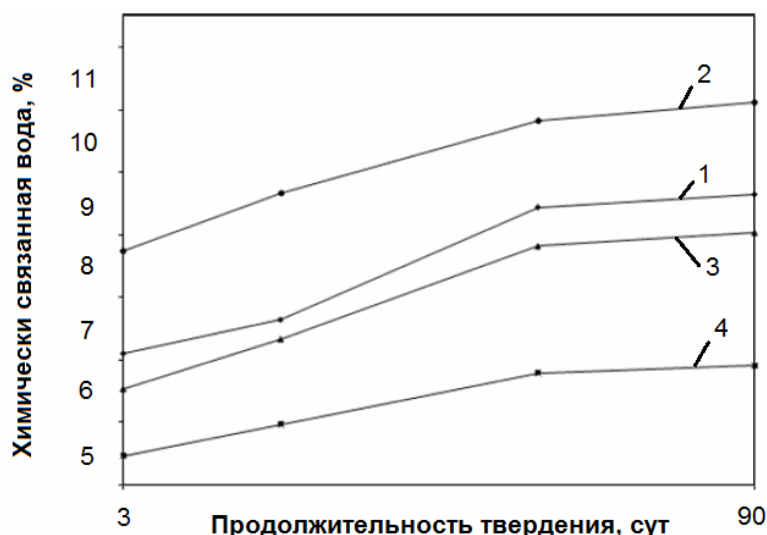


Рис. 1.13. Содержание химически связанной воды в геополимерном вяжущем на основе шлака с добавкой базальта в зависимости от продолжительности твердения при отношении жидкое стекло:вода=1:1, по данным [227]:
 1 – шлакощелочное вяжущее; 2 – шлакощелочное вяжущее с 20 % добавкой базальта; 3 – шлакощелочное вяжущее с 40 % добавкой базальта;
 4 – шлакощелочное с 80 % добавкой шлака

С увеличением продолжительности твердения возрастало содержание свободной химически связанной воды. Содержание свободной химически связанной воды в составе вяжущего на основе шлака и 20 % добавки базальта было существенно выше по сравнению со шлакощелочным вяжущим. Содержащийся в базальте трехвалентный оксид железа при растворении в щелочном активаторе выпадал в большом количестве в осадок в виде $Fe(OH)_3$. Это, вероятно, имело такое же влияние, как осадок $Ca(OH)_2$, когда гидроксид-ионы OH^- удалялись из раствора в результате чего увеличивалось содержание химически связанной воды [228]. С другой

стороны, содержание химически связанной воды в составе шлакощелочного вяжущего с базальтом в количестве 40 и 60% было ниже чем, в чистом шлакощелочном вяжущем. Это связано с высокой степенью кристалличности базальта, что приводит к уменьшению скорости реакции гидратации при образовании продуктов гидратации – геополимеров [227].

На рис. 1.14 представлены результаты исследования плотности геополимерных вяжущих на основе шлака с добавкой базальта в зависимости от времени твердения при 100 % относительной влажности. Плотность геополимерных вяжущих повышается с увеличением продолжительности твердения в результате формирования продуктов гидратации, которые накапливаются в открытых порах вяжущего, что приводит к повышению объемной плотности вяжущего. Так как количество базальта возрастает, то и объемная плотность также увеличивается благодаря более высокой плотности самого базальта по сравнению с гранулированным шлаком.

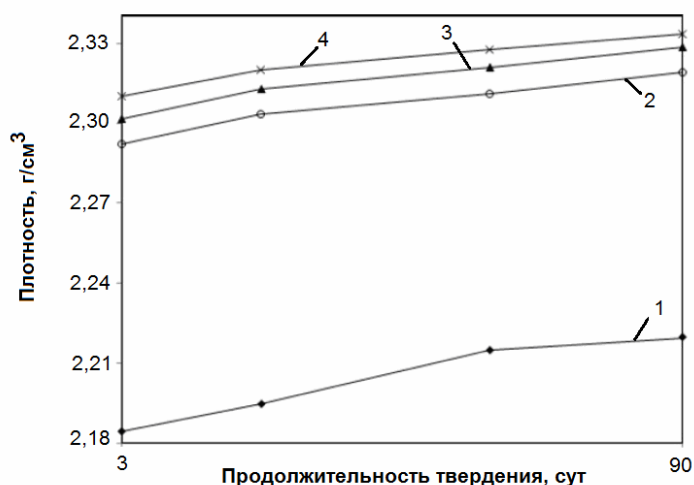


Рис. 1.14. Плотность геополимерных вяжущих на основе шлака с добавкой базальта в зависимости от продолжительности твердения при отношении жидкое стекло:вода=1:1, по данным [227]:
 1 – шлакощелочное вяжущее; 2 – шлакощелочное с 20 % добавкой базальта;
 3 – шлакощелочное с 40 % добавкой базальта;
 4 – шлакощелочное с 80 % добавкой базальта

Прочность при сжатии геополимерных вяжущих на основе шлака и добавки базальта, твердеющих при нормальных условиях в течение 90 суток, приведена на рис. 1.15. Было обнаружено, что прочность при сжатии геополимерных вяжущих повышается с увеличением времени твердения и уменьшается с увеличением дозировки базальта. В связи с тем, что базальт является алюмосиликатным материалом с низким содержанием Ca^{2+} , то его недостаток снижает прочность вяжущего (Ca^{2+} вступает в реакцию с Al^{3+} и Si^{4+} с образованием продуктов в виде гидратов, таких, как гидросиликаты кальция, гидроалюминаты кальция и гидроалюмосиликаты кальция). С другой стороны, с увеличением количества базальта возрастает количество

Fe^{3+} , которые реагируют с гидроксид-ионами OH^- в щелочной среде и осаждаются в виде $Fe(OH)_3$, что приводит к уменьшению щелочности среды, замедлению процесса активации и снижению прочности вяжущих [228]. Полученные результаты по прочности согласуются с данными, полученными методом электронной микроскопии.

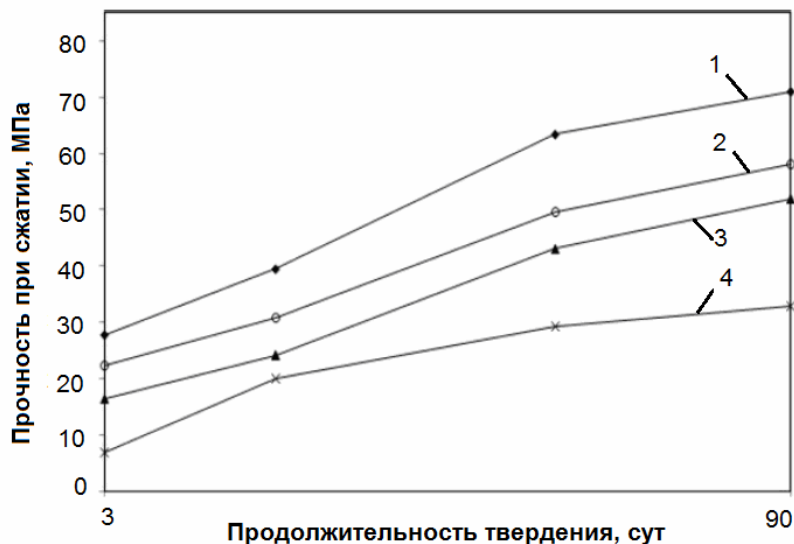


Рис. 1.15. Прочность при сжатии геополимерных вяжущих на основе шлака и добавки базальта в зависимости от продолжительности твердения при отношении жидкое стекло:вода = 1:1, по данным [227]:
 1 – шлакощелочное вяжущее; 2 – шлакощелочное с 20 % добавкой базальта;
 3 – шлакощелочное с 40 % добавкой базальта;
 4 –шлакощелочное с 80 % добавкой базальта

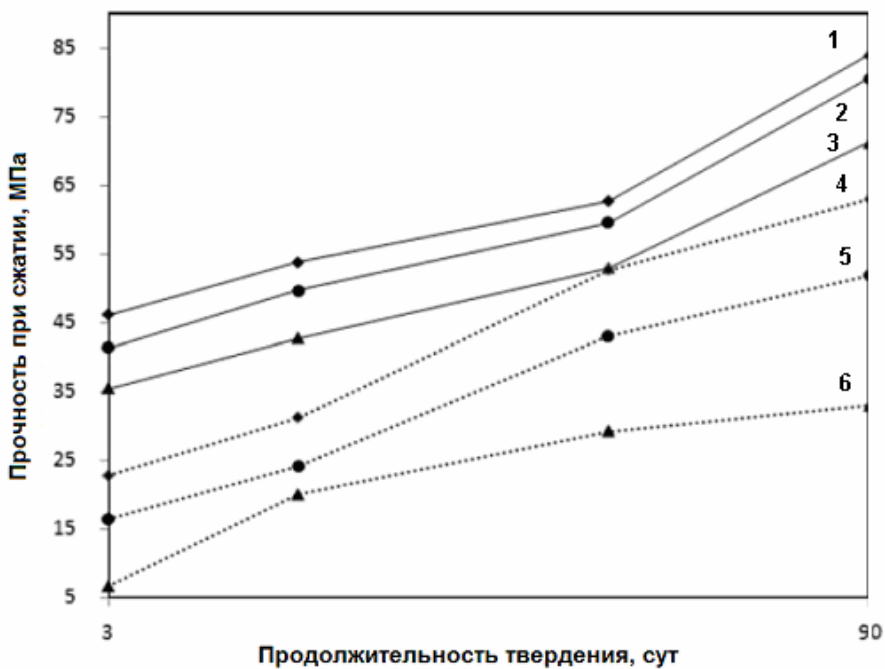


Рис. 1.16. Прочность при сжатии геополимерных вяжущих на основе шлака и базальта, твердевших в сухих (1, 2, 3) и во влажных условиях (4, 5, 6) при содержании базальта 20 % (1, 4), 40 % (2, 5) и 60 % (3, 6), по данным [227]

Как видно из рис. 1.16, прочность при сжатии высушенных образцов (при 105 °С в течение 24 ч) выше, чем прочность образцов без сушки. Это связано с тем, что сушка при 105 °С ускоряет геполимеризацию и скорость гидратации.

Кроме того, повышение температуры ускоряет набор прочности и переход геля гидросиликата кальция в кристаллическую форму. Другими словами, предел прочности при сжатии сухих образцов больше по сравнению с образцами, выдерживаемыми в нормальных условиях, из-за того, что растворение ионов Si^{4+} , Al^{3+} и Ca^{2+} увеличивается с повышением температуры и, следовательно, скорость протекания пуццолановых и геполимерных реакций возрастает, что приводит к повышению прочности при сжатии геполимерного вяжущего [229]. С другой стороны, прочность при сжатии вяжущих, содержащих 20, 40 и 60% базальта, резко возрастает с увеличением продолжительности твердения с 28 до 90 дней. Это может быть связано с высокой реакционной способностью базальта в более поздние сроки твердения.

1.2. Факторы, влияющие на процесс структурообразования геополимеров

Palomo и др. [191-197] к числу факторов, влияющих на прочность геополимера при сжатии, относят вид щелочного активатора, температуру твердения и продолжительность твердения. Другие исследователи [145, 146] считают, что на прочностные свойства большее влияние оказывают параметры полимеризации, такие, как молярное отношение Si/Al , характеризующее содержание в алюмосиликатных минералах каолинита, вид щелочного активизатора – $\text{K}(\text{Na})$, содержание воды и температура твердения. Использование жидкого стекла позволяет повысить механическую прочность и модуль упругости, однако может привести и к отрицательным результатам, оказывающим влияние на матрицу/заполнитель и матрицу/армирующий элемент [181]. Было установлено, что наибольшее влияние на прочность при сжатии геополимерного бетона на основе золы-уноса оказывает отношение $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$, в то время как отношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ влияет незначительно. С увеличением отношения $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$, то есть содержания воды, уменьшается прочность при сжатии геополимерного бетона [138].

Авторы работы [140, 185] провели исследования по изучению влияния вида щелочного катиона металла (Na^+ или K^+) и основности среды на формирование алюмосиликатных соединений и физико-химические свойства полученных геополимеров. Этими учеными было установлено, что физико-химические свойства геополимеров на основе золы-уноса зависят от вида щелочного активизатора. Влияние активизатора начинается на стадии растворения щелочи и превращения ее в поликремниевую кислоту,

продолжается на стадии схватывания геля и заканчивается на стадии твердения геля и превращения его в кристаллы.

Геополимерные смеси в зависимости от состава компонентов подразделяются на быстротвердеющие и медленнотвердеющие. Были получены быстротвердеющие геополимерные смеси, твердение которых наступило через 60 минут [155]. При использовании в качестве сырья доменного гранулированного шлака совместно с добавкой метакаолина было установлено [220], что продолжительность твердения зависит от температуры твердения, вида щелочного активизатора и состава алюмосиликатного сырья. Разработанные составы геополимерного вяжущего имели сроки схватывания 15-45 мин. Эксперименты Hardjito и его соавторов [184] показали, что геополимербетонная смесь схватывается не раньше, чем через 120 минут после затворения. В течение этого времени не было зафиксировано оседания смеси и видимого разрушения бетона. Чем больше в сырье содержится CaO, тем быстрее происходит схватывание смесей. Присутствие в алюмосиликатном сырье других соединений может замедлить схватывание смеси. При высокой температуре окружающей среды схватывание растворных смесей наступает быстрее – в течение 15...25 минут [138].

В связи с тем, что в горных породах, используемых для изготовления вяжущих, в основном преобладают ортоклаз, кварц, плагиоклаз и пироксен, эти минералы были выбраны как основные минералы, оказывающие влияние на формирование активности минерально-щелочных вяжущих [23].

Согласно графикам, приведенным на рис. 1.17, прочность минерально-щелочного вяжущего зависит от вида и содержания минералов. Увеличение содержания в породах кварца, плагиоклаза повышает прочность вяжущих, ортоклаза – снижает их прочность. Содержание в породах пироксена в количестве 20...40 % меньше всего отражается на изменении прочности вяжущего [23].

Сопоставление состава горных пород с прочностными характеристиками минерально-щелочного вяжущего позволяет сделать вывод о том, что с уменьшением кислотности горных пород активность вяжущих возрастает.

Krizan и Zivanovic [189] исследовали шлакощелочное вяжущее и обнаружили, что на свойства и процесс гидратации вяжущего влияют содержание гидроксида натрия и силикатный модуль жидкого стекла. Чем выше содержание Na₂O и чем выше силикатный модуль, тем выше скорость гидратации. Согласно выводам этих авторов, процесс начинается с разрушения связей Ca–O, Mg–O, Si–O–Si, Al–O–Al и Al–O–Si, что видно по первичным пикам. Затем, судя по вторичным пикам, исследователи отмечают образование слоев Si–Al на всех поверхностях шлака с последующим выделением продуктов гидратации.

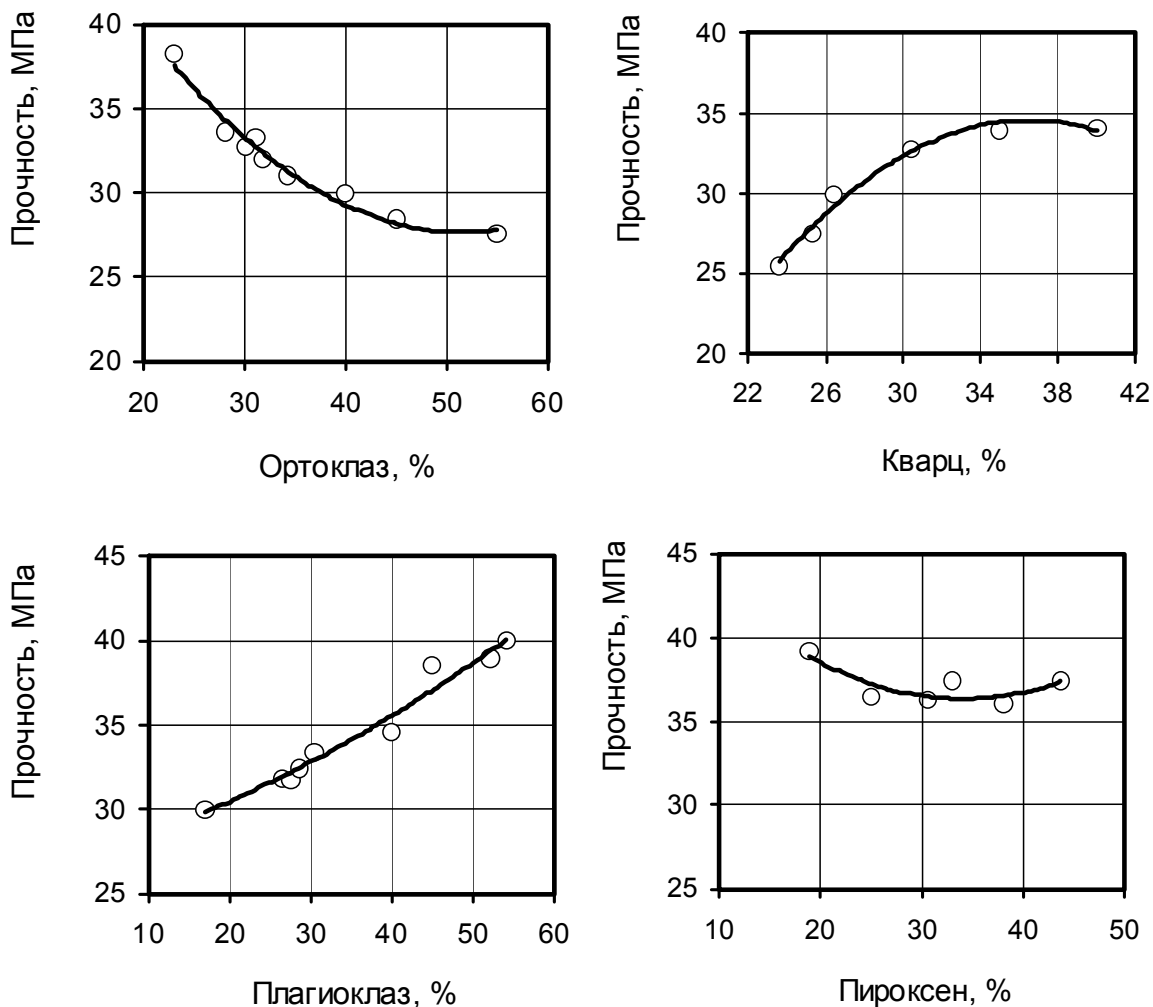


Рис. 1.17. Прочность вяжущего в зависимости от содержания основных породообразующих минералов

1.3. Влияние модифицирующих минеральных добавок на процесс структурообразования вяжущего

Анализ публикаций по щелочным вяжущим, к которым относятся минерально-шлаковые и геосинтетические вяжущие, показал, что проблема низкой водостойкости присуща и им. Для повышения водостойкости многие исследователи [75, 77, 78, 82, 85, 120] использовали металлоорганические гидрофобизаторы, гидроксид алюминия, шлак. По данным В.Д. Глуховского [93], Р.З. и Н.Р. Рахимовых [99, 108] и J. Davidovits [136, 150, 155], свойства шлакощелочных, геополимерных вяжущих улучшаются при введении каолинов, метакаолина, а также керамического кирпича, то есть полевошпатовых минералов. Однако в геополимерных вяжущих на основе метакаолина вследствие образования микродефектов в структуре на ранних стадиях реакции геополимеризации может наблюдаться снижение прочности при длительном гидратационном твердении [207, 221]. Поэтому

при введении метаколина в составы минерально-щелочного вяжущего необходимо учитывать влияние этой добавки на свойства вяжущего.

Для исследования возможности применения модифицирующих добавок с целью повышения водостойкости вяжущих были исследованы гидроксид алюминия, шлак с $S_{уд} = 380 \text{ м}^2/\text{кг}$, каолин и метакаолин [16, 18, 28, 40]. Исследования были проведены на составах вяжущих, содержащих 6 % гидроксида натрия и формуемых прессованием под давлением 25 МПа при $V/T=0,14$. В качестве сырья использовались измельченные до дисперсности $350...370 \text{ м}^2/\text{кг}$ гранит Павловского месторождения и дацит.

Результаты эксперимента, приведенные в табл. 1.3, показывают, что наиболее эффективной модифицирующей добавкой с точки зрения повышения водостойкости минерально-щелочного вяжущего является добавка доменного гранулированного шлака, которая позволяет получать водостойкое вяжущее на основе гранита и дацита. Это можно объяснить гидравлической природой шлака, образующего с NaOH не только алюмосиликаты натрия, но и гидратированные силикаты кальция [28, 48, 64].

Т а б л и ц а 1.3

Свойства вяжущих в зависимости от вида и содержания модифицирующих добавок

№	Порода	Активизатор твердения, %, от веса породы				Плотность в сухом состоянии, $\text{кг}/\text{м}^3$	$R_{сж}$, МПа, после тепловой обработки при			Коэф. размягчения через 2 сут	
		Al(OH) ₃	Каолин	Метакаолин	Шлак		80 °С	150 °С	330 °С		
1	Аплит-гранит	0	0	0	0	1900	16,5	37,5	49,5	0,57	
2		5				1880	11,8	29,6	26,9	0,65	
3		0	5			1866	24,6	41,2	55,8	0,42	
4			15			1871	19,5	48,8	44,3	0,45	
5		0	0	5		1848	16,7	41,8	44,9	0,53	
6				15		1860	19,6	49,1	52,7	0,68	
7		0	0	0		10	1920	19,4	48,4	40,9	0,79
8				15		1945	23,4	58,6	47,0	0,99	
9	Дацит	0	0	0	0	2100	28,3	60,8	67,5	0,34	
10		5				2045	4,5	18,5	21,3	0,7	
11		0	5			2038	18,6	46,6	61,5	0,39	
12			15			1982	14,3	35,8	47,3	0,55	
13		0	0	5		1948	16,7	41,8	44,9	0,48	
14				15		1960	19,6	43,5	52,7	0,57	
15		0	0	0		10	2157	36,5	85	75,2	0,75
16				15		2220	46,1	96,3	107,1	1,07	

Добавка гидроксида алюминия не только не приводит к повышению водостойкости вяжущего, но и уменьшает его прочность в 1,4...6,3 раза, в зависимости от температуры твердения и вида горной породы.

При введении каолина и метакаолина наблюдается незначительное снижение прочности и водостойкости минерально-щелочных вяжущих.

Одним из достоинств геополимерных вяжущих является высокая ранняя прочность, на которую основное влияние оказывает соотношение в сырьевом материале оксидов алюминия и кремния [177, 221]. При этом от степени растворения этих оксидов в щелочном растворе и скорости реакции зависят темпы набора прочности вяжущего. Для ускорения катионно-обменных реакций шлака со щелочью E. Douglas [175] и Escalante-García и др. [178] вводят микрокремнезем, который обладает более высокой реакционной активностью по отношению к щелочи. Однако авторы [175, 178] обращают внимание на то, что при продолжительном твердении в нормальных условиях у вяжущего может наблюдаться снижение прочности вследствие перенасыщения кремнеземом структуры материала. Известны случаи, когда для повышения прочности вводят портландцемент в количестве 5...10 % [180].

В целях ускорения темпов набора прочности минерально-щелочного вяжущего были исследованы добавки микрокремнезема и портландцемента.

Согласно данным, представленным в табл. 1.4, видно, что введение в состав минерально-шлакощелочного вяжущего (порода/шлак=75:25) добавки портландцемента в количестве 5 % вызывает резкое загустевание смеси, снижает прочность вяжущего на всех этапах твердения. При замещении части горной породы добавкой микрокремнезема в количестве 15...22,5 % на 3 суток твердения повышается прочность вяжущего в 1,8...2,8 раза (с 19,3 до 54,5 МПа), а на 28 суток – на 20...24 %, что связано с образованием дополнительного количества силиката натрия, активизирующего процесс твердения. Тепловая обработка при 80 °С в течение 8 часов при введении 30 %-й дозировки микрокремнезема ускоряет процесс твердения вяжущего, а также позволяет значительно сократить продолжительность твердения и повысить его прочность более чем в 2 раза.

Т а б л и ц а 1 . 4

Прочностные свойства минерально-щелочного вяжущего при твердении в различных условиях в зависимости от вида добавки

№ п/п	Состав вяжущего							Прочность, МПа, при твердении			Плотность, кг/м ³
	Гранит, %	Шлак, %	Микрокремнезем, %	Силикат натрия, %	NaOH, %	Цемент, %	Вода, %	в нормал. условиях		после ТВО 80 °С	
								3 сут	28 сут		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	75	25	0	12,5	3	0	25	19,3	62,5	44,3	2091
2	60		15					34,3	77,5	51,2	1940
3	52,5		22,5					54,5	75	70,8	1907
4	45	25	30	12,5	3	0	25	62,5	67,5	92	1871
5	70		0					5	14,5	64,1	43

Добавка микрокремнезема, повышая прочность вяжущего, существенно снижает его плотность. Эта особенность действия добавки микрокремнезема позволяет развивать технологии быстротвердеющих материалов на основе минерально-щелочных вяжущих.

Установлено, что из исследованных добавок (гидроксид алюминия, каолин, метакаолин, доменный шлак) с точки зрения получения прочных и водостойких вяжущих эффективна добавка шлака в количестве 10...15 %.

1.4. Влияние активаторов твердения на структурообразование минерально-щелочного вяжущего

Проведенные авторами исследования [25-49] подтвердили возможность получения геоплимерного вяжущего на основе тонкоизмельченных магматических горных пород из прессованных смесей с небольшим расходом активатора и из виброуплотненных смесей с высоким расходом активатора. Показано, что повышение водостойкости таких систем происходит за счет введения добавки шлака [18]. Существующие заводские технологии производства строительных материалов больше ориентированы на виброуплотненные изделия. Поэтому в настоящем и последующих подразделах будут рассмотрены минерально-щелочные вяжущие и бетоны, полученные из пластичных смесей по технологии вибрирования.

Продолжением исследований стало изучение влияния содержания комплексного активатора твердения и добавки шлака на свойства вяжущего [26].

В качестве комплексного активатора изучалось влияние NaOH и натриевого жидкого стекла с $M_c=2,7$, плотностью $1,47 \text{ г/см}^3$, в котором содержание силиката натрия составляло 50 %. Были проведены сравнительные исследования с применением методов математического планирования эксперимента по двухфакторному композиционному ортогональному плану для вяжущего на основе гранита Павловского с добавкой доменного шлака в количестве 12,5 и 25 % при соотношении активизирующий раствор/порошок, равном 0,32. Основными факторами были: X_1 – содержание жидкого стекла (15 ± 5) % и X_2 – содержание гидроксида натрия (4 ± 2) %. Оценивалось влияние факторов на следующие свойства вяжущего: прочность при сжатии, водостойкость и коэффициент размягчения (табл. 1.5).

Исследование прочности, водостойкости вяжущих осуществлялось в соответствии с методиками ГОСТ 310.4–81 и ГОСТ 9758–86* на затвердевших образцах-кубиках размерами $2\times 2\times 2$ см, изготовленных из теста минерально-щелочного вяжущего. Водопоглощение образцов определялось по изменению их массы в высушенном и водонасыщенном состоянии в течение нескольких дней до полного насыщения по ГОСТ 12730.3–78.

Т а б л и ц а 1.5

Свойства минерально-щелочного вяжущего с добавкой 12,5 % шлака

№ п/п	Состав вяжущего				Прочность, МПа, после			Через 60 сут в воде	
	Гранит, %	Силикат натрия, %	NaOH, %	Вода, %	60 °С	80 °С	60 сут норм. усл.	коэф. раз-мягчения	водопоглощение, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	100	10	2	20	18,3	30	23,8	0,83	9,6
2		7,5		22,5	15	25,8	22,8	0,7	10,7
3		5		25	14,9	17	26,5	0,63	12,8
4		10	4	18	16,7	33	36,8	0,77	6,5
5		7,5		20,5	13,8	22,5	23,5	0,72	7,7
6		5		23	11,1	20,5	22,8	0,69	9,7
7		10	6	16	17,1	27,8	29,8	1,0	7,3
8		7,5		18,5	17	22,5	25,5	0,76	4,6
9		5		21	10,2	18	13,3	0,74	6,9

Результаты, представленные в табл. 1.5, свидетельствуют о том, что при небольшом расходе добавки шлака (12,5 %) с увеличением расхода силиката натрия и щелочи с 2 до 4 % прочность вяжущего повышается. При увеличении расхода щелочи до 6 % наблюдается снижение прочности вяжущих. Полученные вяжущие обладают прочностью в пределах от 18 до 36,8 МПа и коэффициентом размягчения от 0,63 до 1,0. При этом водостойкость минерально-щелочного вяжущего в большей степени зависит от содержания в составе вяжущего жидкого стекла, чем от содержания щелочи [26].

В наибольшей степени повысить прочность вяжущего позволяет увеличение дозировки шлака до 25 %, что видно из графиков, представленных на рис. 1.18. При температуре 60 °С график зависимости прочности подчиняется уравнению

$$y = 44,367 + 7,183 \cdot X_1 - 2,617 \cdot X_2 - 2,65 \cdot X_1^2,$$

из которого следует, что увеличение количества жидкого стекла и уменьшение содержания NaOH приводит к повышению прочности вяжущего до 45...50 МПа (рис. 3.10, а). После тепловой обработки при 80 °С прочность вяжущих увеличивается еще на 20...30 % в соответствии с уравнением $y = 55,083 + 6,917 \cdot X_1 - 6,458 \cdot X_2$ (рис. 3.18, б). На рис. 3.18, в представлена графическая модель, построенная по уравнению

$$y = 72,267 + 4,717 \cdot X_1 - 5,683 \cdot X_2 - 4,717 \cdot X_2^2$$

и демонстрирующая процесс твердения вяжущего в нормально-влажностных условиях в течение 60 суток. Из уравнения видно, что интенсив-

нее набирают прочность вяжущие с высоким расходом щелочных активаторов.

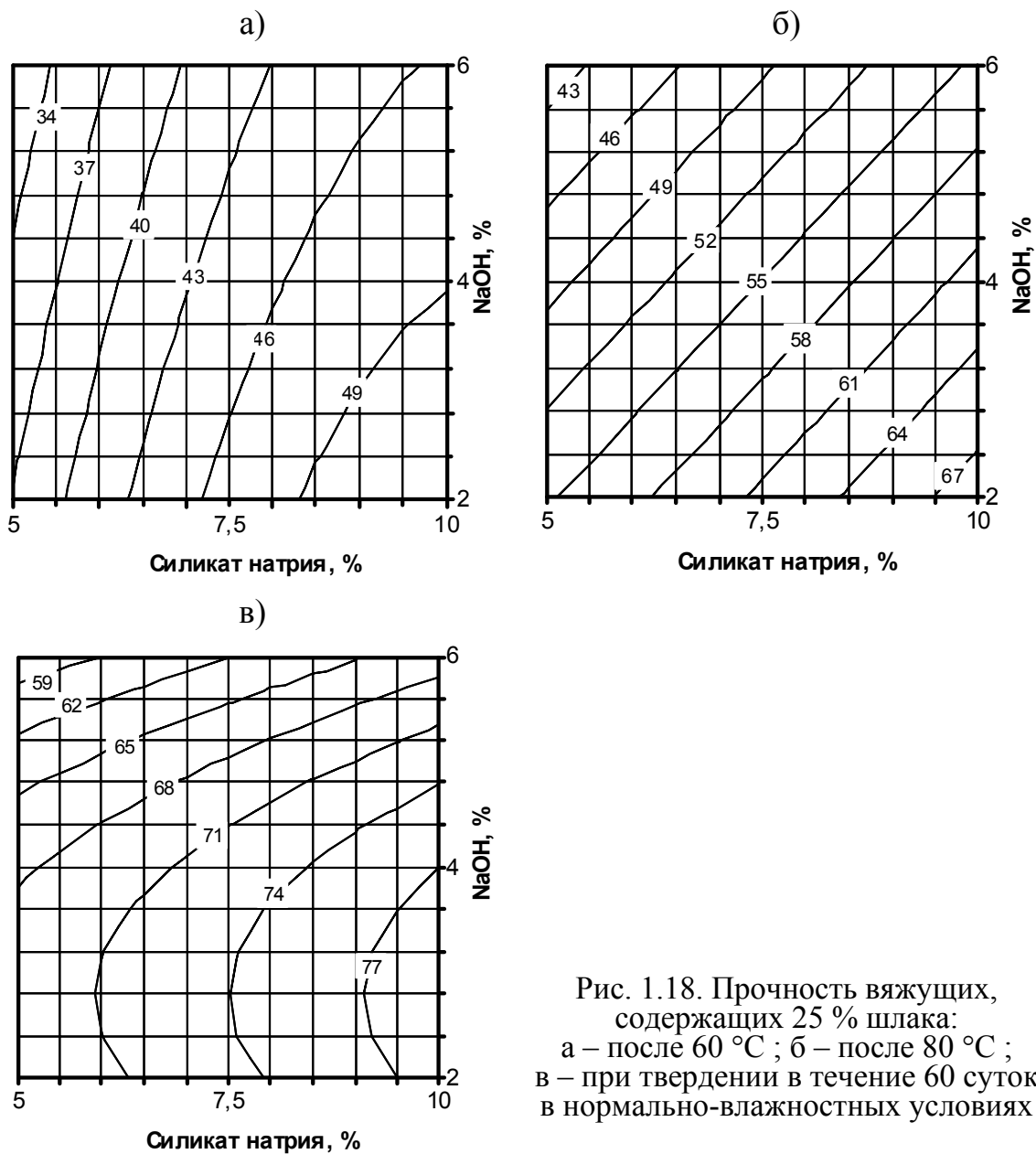


Рис. 1.18. Прочность вяжущих, содержащих 25 % шлака: а – после 60 °С ; б – после 80 °С ; в – при твердении в течение 60 суток в нормально-влажностных условиях

Графики водостойкости и водопоглощения (рис. 1.19), построенные по уравнениям

$$y = K_{\text{разм}} = 1,093 + 0,055 \cdot X_1 + 0,157 \cdot X_2 - 0,085 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,062 \cdot X_1^2,$$

$$y = W = 5,72 + 0,217 \cdot X_1 - 0,525 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,617 \cdot X_1^2 + 0,577 \cdot X_2^2,$$

подтверждают преимущества разработанных вяжущих. Продолжающееся твердение вяжущих свидетельствует об их высокой гидравлической активности.

В зависимости от концентрации щелочного компонента коэффициент размягчения вяжущего $K_{\text{разм}}$ через 60 суток составляет 0,8...1,4, а водопоглощение – 5,9...7,4 %.

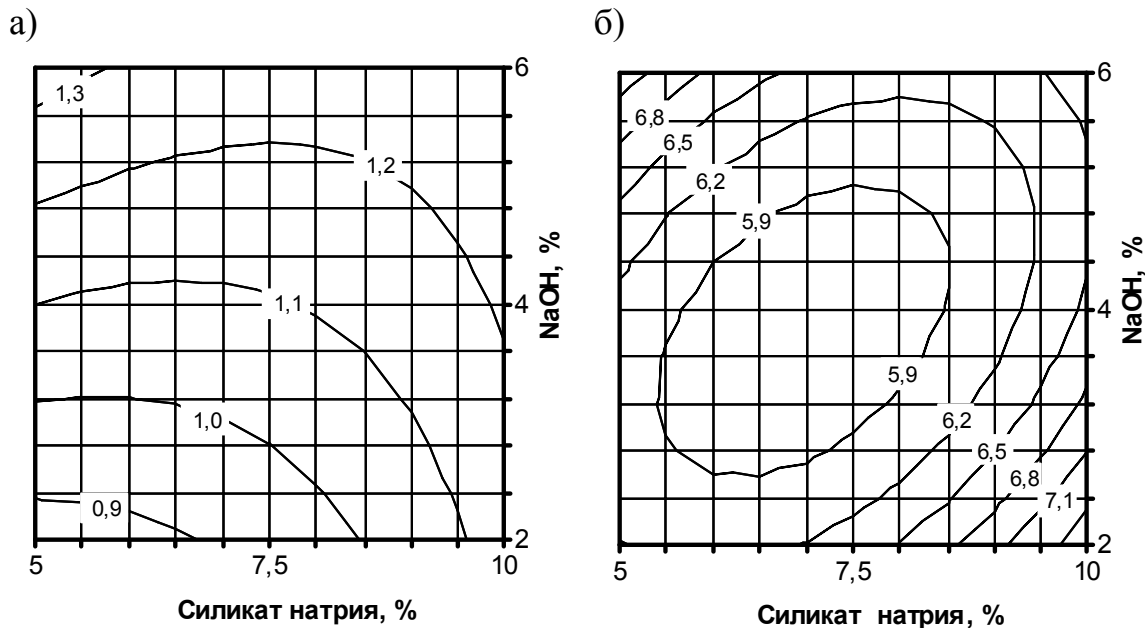


Рис. 1.19. Водостойкость (а) и водопоглощение (б) вяжущих, содержащих 25 % шлака через 60 суток водонасыщения

Данные эксперименты позволили установить влияние компонентов комплексного активатора на свойства вяжущего и определить такое соотношение компонентов, при котором получается вяжущее с максимальными значениями по прочности и водостойкости [26]. Высокие свойства вяжущего – прочность при сжатии в пределах 60...70 МПа, $K_{\text{разм}}=1,25$ и водопоглощение не более 6,5 % – достигаются при содержании в смеси 8...10 % силиката натрия, 2...3 % гидроксида натрия и 25 % шлака.

В табл. 1.6 приведены составы и свойства минерально-щелочных вяжущих с добавкой и без добавки шлака, изготовленных из магматических горных пород с дозировкой силиката натрия 12,5 % и NaOH 3 % при расходе воды в смесях 25 % [38].

Как видно из табл. 1.6, минерально-щелочные вяжущие в нормальных условиях твердеют только в присутствии добавки шлака [36, 37]. Модифицированные шлаком минерально-щелочные вяжущие через 3 суток имеют прочность 16...29 МПа. Через 75 суток твердения прочность вяжущих возрастает и составляет 49,5...72 МПа. При этом наибольшей прочностью обладают вяжущие, полученные на основе горных пород основного и ультраосновного состава – перидотита и базальта. Вяжущие с добавкой шлака характеризуются высокой водостойкостью, которая в зависимости от вида горной породы варьируется от 1 до 1,4 [38].

В ходе проведенных экспериментов было установлено, что на основе целого ряда магматических горных пород и шлака могут быть получены

вяжущие из пластичных по консистенции смесей по технологии вибрирования, обладающие высокой прочностью, водостойкостью, низким водопоглощением.

Т а б л и ц а 1 . 6

Свойства вяжущих, приготовленных из различных горных пород с добавкой и без добавки шлака

№ п/п	Параметры состава вяжущего		Прочность при сжатии, МПа				Через 75 сут в воде	
	Порода	Расход шлака, %	80 °С	105 °С	3 сут	75 сут	Водопоглощение, %	Коэффициент размягчения
1	Гранит	0	26,8	35,0	0	0	разрушился	
2	Павловский	25	74,6	49,2	21,8	66,0	7,3	1,23
3	Гранит	0	27,0	30,3	0	0	5,8	0,13
4	Хребетский	25	47,0	46,8	21,3	59,5	7,2	1,05
5	Перидотит	0	28,5	37,6	0	0	4,5	0,52
6		25	83,3	53,3	26,8	70,0	5,4	1,26
7	Базальт	0	30,3	39,8	0	0	5,5	0,51
8		25	68,0	58,8	19,4	72,0	5,9	1,40
9	Гранит розовый	0	27,0	30,5	0	0	5,9	0,28
10		25	57,8	80,0	18,5	57,9	6,4	1,40
11	Гранит с роговой обманкой	0	25,8	32,0	0	0	6,6	0,35
12		25	78,9	59,8	23	51,0	6,8	1,30
13	Гранит биотитовый	0	28,0	32,0	0	0	6,3	0,40
14		25	59,5	68,5	29	49,5	6,5	1,20
15	Гранит плагиоклазовый	0	25,8	33,0	0	0	6,6	0,30
16		25	80,0	65,0	21,5	55,0	7,0	1,15
17	Габбро-диабаз	0	33,2	40,5	0	0	4,8	0,20
18		25	60,0	45,0	16	54,8	5,3	1,00
19	Дацит	0	33,0	38,0	0	0	5,6	0,40
20		25	67,0	55,0	19,6	57,0	6,1	1,12

1.5. Влияние условий твердения на структурообразование минерально-щелочного вяжущего

Разработчик геополимеров J. Davidovits рассматривает предварительную термическую обработку сырьевых материалов как эффективный способ повышения активности вяжущих. Для получения геополимерных вяжущих производят термическую обработку минералов природного и искусственного происхождения при температуре 750...850 °С [158, 160, 162]. При этом предпочтительны алюмосиликаты полевошпатовой группы и золошлаковые минералы. В соответствии с экспериментами [155, 150]

активизация способствует ускорению реакций образования прочных полимерных структур, подобных природным цеолитам.

Были проведены сравнительные испытания эффективности применения для получения вяжущих термически активированных магматических горных пород [33, 42]. Изучение прочностных свойств осуществлялось на растворных смесях при соотношении вяжущее: песок = 1:1. В качестве основного компонента вяжущего исследовались прошедшие термическую активацию при температуре 800 °С магматические породы – гранит Павловского месторождения, базальт (Кемеровская область) и габбро-диабаз Орского месторождения, измельченные до $S_{уд} = 350 \text{ м}^2/\text{кг}$, а также те же самые горные породы, не прошедшие термоактивацию. Для улучшения свойств вяжущего вводилась добавка доменного шлака Новолипецкого комбината в количестве 10 и 25 % от массы горной породы. Роль активатора процесса твердения вяжущего выполняло комплексное соединение силиката натрия и гидроксида натрия при их соотношении 12,5:3 % от веса вяжущего. Влажность формовочных смесей составляла 40 %.

Сравнительные исследования (табл. 1.7) позволили установить, что термическая активация алюмосиликатного сырья дает эффект только при твердении вяжущих в нормальных условиях [33, 42]. Величина прироста прочности для вяжущих составляет примерно 5...18 %, в зависимости от вида горной породы.

Т а б л и ц а 1 . 7

Прочностные свойства минерально-щелочных вяжущих, полученных с использованием магматических горных пород, подвергшихся и не подвергшихся термической обработке

№ п/п	Вяжущее		Прочность при сжатии, МПа, при твердении в различных условиях	
	Порода	Шлак, %	После 105 °С	Через 28 сут НУ
1	Гранит	10	13,4	17,8
2	Гранит обожжённый		15,3	19,4
3	Гранит	25	49,2	52,6
4	Гранит обожжённый		54,8	53,3
5	Габбро-диабаз	10	13,7	19
6	Габбро-диабаз обожжённый		19,8	20,8
7	Габбро-диабаз	25	45,0	50,5
8	Габбро-диабаз обожжённый		44,5	59,6
9	Базальт	10	17,1	26,3
10	Базальт обожжённый		17,5	27,5
11	Базальт	25	57,1	63,9
12	Базальт обожжённый		56,5	70,0

Таким образом, в ходе проведенных исследований выявлено, что для получения минерально-щелочных вяжущих из магматических горных пород алюмосиликатного состава их нерационально подвергать термической активации.

2. КОНСТРУКЦИОННЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЖИЛИЩНОГО, ПРОМЫШЛЕННОГО И ТРАНСПОРТНОГО СТРОИТЕЛЬСТВА

Основным конструкционным материалом для всех видов строительства является бетон. По различным оценкам, в мире производится от 5 до 10 млрд м³ бетона и железобетона. От эффективности производства этого материала во многом зависит жизнь человечества.

2.1. Требования к свойствам конструкционных строительных материалов для различных видов строительства

Главной составляющей бетона, во многом определяющей его свойства, является вяжущее вещество, по виду которого различают бетоны цементные, силикатные, гипсовые, шлакощелочные, полимербетоны, полимерцементные и специальные. Цементные бетоны готовят на различных цементах и наиболее широко применяют в строительстве. Среди них основное место занимают бетоны на портландцементе и его разновидностях, которые применяются для различных видов конструкций и условий их эксплуатации. Находят широкое применение бетоны на шлакопортландцементе и пуццолановом цементе. К разновидностям цементных бетонов относятся: декоративные бетоны, изготавливаемые на белом и цветных цементах, бетоны для самонапряженных конструкций – на напрягающем цементе, бетоны для специальных целей, получаемые на особых видах цемента – глиноземистом, безусадочном и т.д. Силикатные бетоны готовят на основе известково-кремнеземистого вяжущего автоклавного твердения. Гипсовые бетоны используют для производства внутренних перегородок, подвесных потолков и элементов отделки зданий. Разновидностью этих бетонов являются гипсоцементно-пуццолановые бетоны, обладающие повышенной водостойкостью и более широкой областью применения (объемные блоки санузлов, конструкции малоэтажных домов и др.). Шлакощелочные бетоны делают на молотых шлаках, затворенных щелочными растворами. Эти бетоны еще только начинают применяться в строительстве. Полимербетоны изготавливают на различных видах полимерного связующего, основу которого составляют смолы (полиэфирные, эпоксидные, акриловые, карбамидные и др.) или мономеры (фурфуролацетоновый и др.).

Специальные бетоны готовят с применением особых вяжущих веществ. Для кислотоупорных и жаростойких бетонов используют жидкое стекло с кремнефтористым натрием, фосфатное, магнезиальное и другие связующие. В качестве специальных вяжущих используют шлаковые, нефелиновые, стеклощелочные и др., полученные из отходов промышленности, что имеет важное значение для экономии цемента и охраны окружающей среды. В зависимости от особенностей структуры различают крупнозернистый бетон слитной структуры, мелкозернистый бетон, малоцебеночный, в котором уменьшено содержание щебня, крупнопористый или беспесчаный, ячеистый, в структуре которого имеется большое количество воздушных или газовых пузырьков. Технология изготовления изделий и конструкций предъявляет к бетонной смеси и бетону свои требования, для обеспечения которых необходим соответствующий выбор сырья и состава бетона. В зависимости от используемой технологии различают бетоны из жестких бетонных смесей, позволяющие производить немедленную распалубку изделий, литые бетоны для изготовления изделий и конструкций способом литья в форму, безусадочные, быстротвердеющие, пропаренные, автоклавные бетоны для зимнего бетонирования, твердеющие при отрицательных температурах, и ряд других. В многокомпонентных бетонах наряду с цементом и заполнителем используют комплексы химических добавок различного назначения, активные минеральные наполнители, расширяющиеся компоненты. Широкая сырьевая база позволяет получать бетоны различной структуры, свойств и назначения. В наибольшей степени возможности многокомпонентных бетонов реализуются в так называемых высококачественных бетонах, приготавливаемых на композиционных вяжущих веществах с использованием низких значений водоцементного отношения, специальных комплексов добавок, особо тонких минеральных наполнителей, расширяющихся компонентов и интенсивной регулируемой технологии. Эти бетоны отличаются высокой прочностью, долговечностью и эксплуатационной надежностью. Бетоны применяют для различных видов конструкций, как изготавливаемых на заводах сборного железобетона, так и возводимых непосредственно на месте эксплуатации.

В зависимости от области применения различают:

✓ обычный бетон для железобетонных конструкций – фундаментов, колонн, балок, перекрытий, мостовых и других типов конструкций;

✓ гидротехнический бетон для плотин, шлюзов, облицовки каналов, водопроводно-канализационных сооружений и т.д.;

✓ бетон для ограждающих конструкций (легкий); бетоны специального назначения, например жароупорный, кислотостойкий, для радиационной защиты, бетон для полов, тротуаров, дорожных и аэродромных покрытий и др.

В зависимости от назначения бетоны должны удовлетворять определенным требованиям. Бетоны для обычных железобетонных конструкций должны иметь заданную прочность, главным образом при сжатии. Для конструкций, находящихся на открытом воздухе, важна еще морозостойкость. Бетоны для гидротехнических сооружений должны обладать высокой плотностью, водонепроницаемостью, морозостойкостью, достаточной прочностью, малой усадкой, стойкостью против выщелачивающего действия фильтрующих вод, в ряде случаев стойкостью по отношению к действию минерализованных вод и незначительно выделять теплоту при твердении. Бетоны для стен отапливаемых зданий и легких перекрытий должны обладать необходимой прочностью, теплопроводностью; бетоны для полов – малой истираемостью и достаточной прочностью при изгибе, а бетоны для дорожных и аэродромных покрытий – еще и морозостойкостью. К бетонам специального назначения предъявляются требования, обусловленные особенностью их эксплуатации. Общие требования ко всем бетонам и бетонным смесям следующие: до затвердевания бетонные смеси должны легко перемешиваться, транспортироваться, укладываться (обладать подвижностью и удобоукладываемостью), не расслаиваться; бетоны должны иметь определенную скорость твердения в соответствии с заданными сроками распалубки и ввода конструкции или сооружения в эксплуатацию; по возможности расход цемента и стоимость бетона должны быть минимальными. Получить бетон, удовлетворяющий всем поставленным требованиям, можно при правильном проектировании состава бетона, надлежащем приготовлении, укладке и уплотнении бетонной смеси, а также при правильном выдерживании бетона в начальный период его твердения. Если вид и требования к свойствам бетона устанавливаются в зависимости от вида и особенностей конструкции и условий ее эксплуатации, то требования к бетонной смеси определяются условиями изготовления конструкции, ее технологическими особенностями (густота армирования, сложность формы и др.), применяемым оборудованием. Особенностью изготовления бетонных и железобетонных конструкций является то, что о качестве материала нельзя судить заранее. Необходимые свойства бетон приобретает в процессе изготовления конструкции. Отсюда важное значение имеют правильный выбор материалов, проектирование состава бетона с учетом принятой технологии изготовления конструкций, соблюдение технологических режимов, пооперационный контроль производства.

2.2. Свойства геополимерных бетонов

2.2.1. Влияние составов геополимерного бетона на его свойства

Для производства геополимерного бетона [188] применялась низкокальциевая зола-унос, содержащая до 80 % алюмосиликатных оксидов, при соотношении $Si/Al = 2$. В этой золе количество оксида железа составляло около 10...20 %, оксида кальция менее 5 %. Содержание углерода, определяемое по потере при прокаливании, в золе-уносе было менее 2 %. В золе-унос содержалось 80 % частиц с размером менее 50 мкм.

В качестве активизатора процесса твердения использовался раствор на основе силиката натрия с $M_c = 2$ и гидроксида натрия. Применялись жидкое стекло с содержанием $SiO_2 = 29,4 \%$, $Na_2O = 14,7 \%$ и $H_2O = 55,9 \%$, гидроксид натрия с содержанием чистого $NaOH$ около 97...98 %. Концентрация раствора гидроксида натрия составляла 8 и 16 моль/л. Раствор активатора приготавливался за 24 часа до момента использования.

Для улучшения удобоукладываемости вводился вместе с водой суперпластификатор на основе нафталинового сульфата в дозировке 2 и 4 %.

В качестве крупного заполнителя использовался гранитный щебень, а в качестве мелкого – кварцевый песок. Содержание крупного и мелкого заполнителей составляло 75...80 % объема бетона.

Составы геополимерных бетонов на основе низкокальциевой золы-унос приведены в табл. 2.1.

Т а б л и ц а 2.1

Составы геополимерных бетонов на основе низкокальциевой золы-уноса, по данным Hardjito и Rangan, 2005 [188]

Материалы		Масса компонентов в кг/м ³	
		Состав 1	Состав 2
Крупный заполнитель	фр.20 мм	277	277
	фр.14 мм	370	370
	фр.7 мм	647	647
Мелкий заполнитель – песок		554	554
Зола-унос низкокальциевая F-класса		408	408
Раствор силиката натрия SiO_2/Na_2O		103	103
Раствор гидроксида натрия		41(8 мол)	41 (14 мол)
Суперпластификатор		6	6
Вода		–	22,5

Исследование свойств бетона выполнялось по методикам, заложенным в стандарт на бетоны на основе портландцемента.

Было установлено, что на удобоукладываемость геополимерного бетона и его прочность при сжатии влияют состав сырьевых материалов, а также их содержание в бетоне.

Испытания геополимерного бетона показали, что наибольшей прочностью обладает бетон, приготовленный с использованием более концент-

рированного раствора гидроксида натрия. При этом, чем выше отношение силикат натрия/гидроксид натрия, тем выше прочность при сжатии геополимерного бетона. По данным [188], лучшей удобоукладываемостью характеризуются смеси с суперпластификатором на основе нафталинового сульфоната. Суперпластификатор в количестве 4 % от веса золы-уноса существенно увеличивает осадку конуса бетонной смеси, но приводит к снижению прочности. При дозировке суперпластификатора 2% получают удобоукладываемые смеси без ухудшения прочностных характеристик бетона. Удобоукладываемость бетонной смеси, как видно из табл. 2.1, улучшается с увеличением расхода воды в составе бетона. Увеличение отношения H_2O/Na_2O вызывает снижение прочности бетона (рис. 2.1).

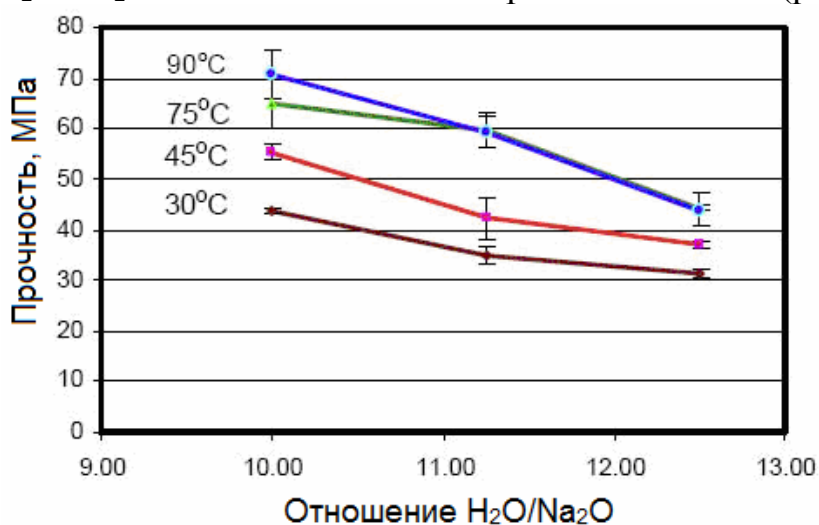


Рис. 2.1. Прочность геополимерного бетона в возрасте 7 суток, твердеющего при различных температурах тепловой обработки, в зависимости от отношения H_2O/Na_2O (по данным [188])

Таким образом, удобоукладываемость геополимерной смеси и прочность бетона при сжатии зависят от состава бетона. Одним из основных факторов, влияющих на эти свойства, считается отношение вода/твердое в геополимерном вяжущем. Водотвердое отношение принимается с учетом всей воды имеющейся в составе вяжущего и воды, содержащейся в силикате натрия, гидроксиде натрия и собственно воды. В геополимерном вяжущем к твердому веществу относится суммарное количество твердых частиц золы-уноса, твердых частиц гидроксида натрия и твердых частиц силиката натрия (Na_2O и SiO_2).

Прочность геополимерного бетона на основе низкокальциевой золы-уноса одновременно зависит от водовяжущего отношения и температуры его твердения. Продолжительность твердения геополимерного бетона в условиях ТВО составляла 24 часа. Увеличение водовяжущего отношения и температуры твердения приводит к снижению прочности геополимерного бетона.

На рис. 2.2 приведены результаты исследований по прочности при сжатии геополимерного бетона, твердеющего при температуре 60 °С в

течение 24 часов, в зависимости от продолжительности перемешивания компонентов смеси. Из рис. 2.2. видно, что прочность при сжатии возрастает с увеличением времени перемешивания компонентов смеси. Осадка конуса геополимерного бетона уменьшается с 240 до 210 мм, при этом время смешивания увеличивается до шестнадцати минут.

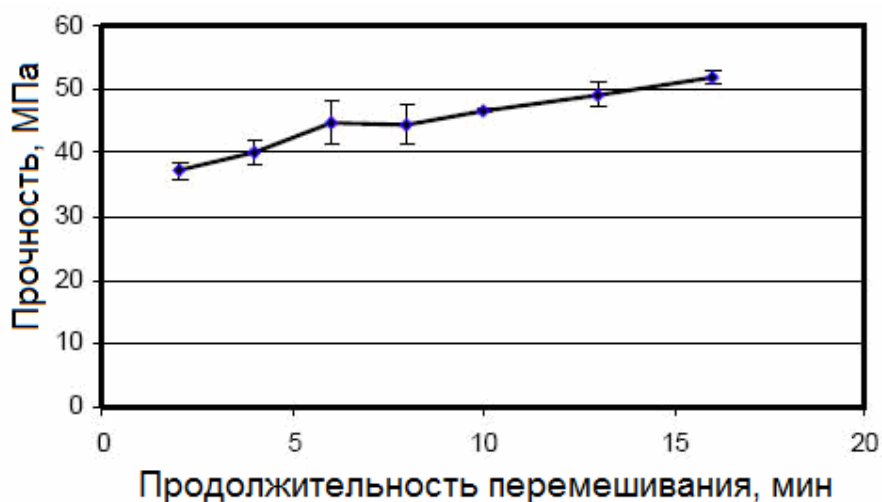


Рис. 2.2. Влияние продолжительности перемешивания на прочность при сжатии геополимерного бетона (по данным Hardjito и Rangan [188])

Для геополимерного бетона на основе низкокальциевой золы-уноса рекомендуется твердение при тепловой обработке, в результате которой ускоряются реакции образования материала.

Исследования влияния продолжительности твердения геополимерного бетона при температуре тепловой обработки 60 С показали, что его прочность возрастает с увеличением этого показателя (рис.2.3).

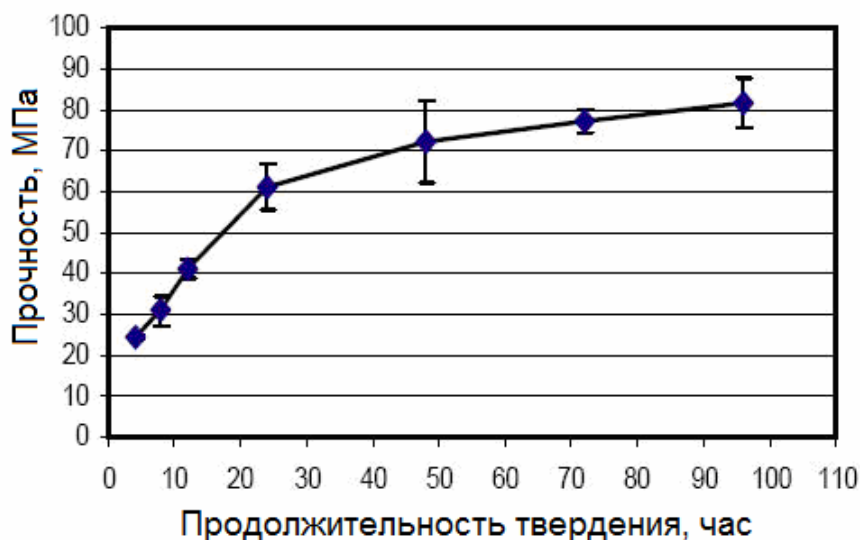


Рис. 2.3. Зависимость прочности при сжатии геополимерного бетона от продолжительности твердения при температуре 60 °C (по данным Hardjito и Rangan [188])

Одним из технологических приемов получения бетона высокой прочности является увеличение продолжительности твердения при тепловой обработке до 24 часов и более. При твердении бетона в течение менее 24 часов прочность бетона небольшая.

На рис. 2.4 показано влияние водотвердого отношения геополимерного вяжущего на прочность бетона, твердеющего при тепловой обработке. При повышении температуры твердения прочность бетона возрастает.

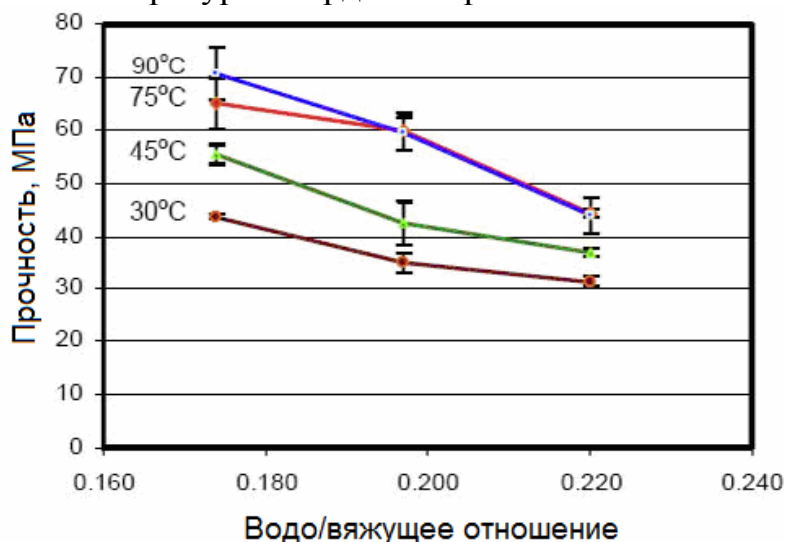


Рис. 2.4. Прочность при сжатии геополимерного бетона в зависимости от водотвердого отношения геополимерного вяжущего (по данным Hardjito и Rangan [188])

Твердение при высокой температуре может проходить в сухих или во влажных условиях. При испытании геополимерного бетона было установлено, что прочность при сжатии при твердении в сухих условиях на 15 % больше, чем при пропаривании в автоклаве. Это дает возможность снизить температуру твердения в сухих условиях до 30°C (см. рис. 2.4). При тропическом климате твердение может осуществляться в условиях окружающей среды.

Условия твердения геополимерного бетона назначаются в зависимости от области его применения. Hardjito и Rangan [188] исследовали бетонные изделия, твердеющие в автоклаве при температуре 60 °C в течение 24 часов. До начала тепловой обработки бетон подвергался предварительной выдержке в течение 4 часов. Затем после набора начальной прочности бетонные изделия распалубливались и пропаривались вновь в течение 21 часа. Такой двухстадийный режим твердения исключал снижение прочности.

Двухстадийный режим пропаривания также применял Siddiqui [244]. Было установлено, что твердение при 80°C в течение 4 часов обеспечивает минимальную от проектной прочность водонапорных труб из геополимерного бетона, а дальнейшее твердение при температуре 80 °C в течение 20 часов позволяет получить проектную прочность бетона.

Твердение бетона при тепловой обработке может быть начато через несколько дней после формования. Испытания показали, что предвари-

тельная выдержка бетона в течение 5 дней предотвращает снижение прочности геополимерного бетона при тепловой обработке. Такой факт увеличения прочности наблюдали Hardjito и Rangan [188]. Они считают, что прочность геополимерного бетона повышается в результате прохождения реакций геополимеризации, которые начинаются задолго до наступления тепловой обработки.

1.2.2. Упруго-деформационные свойства геополимерных бетонов

К геополимерному бетону на основе золы-уноса предъявляются такие же требования по параметрам деформаций напряжения, как и к портландцементному бетону. На рис. 2.5 показаны кривые деформаций напряжения для геополимерного бетона. Согласно результатам испытаний [188], пиковые напряжения находятся в интервале 0,0024 – 0,0026 мм/с. Collins и др. [245] предлагают использовать для прогнозирования деформаций напряжения по сжатию следующее выражение, которое применимо и для портландцементного бетона:

$$\sigma_c = f_{cm} \cdot \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{cm}} \cdot \frac{n}{n-1 + (\varepsilon_c/\varepsilon_{cm})^{nk}}, \quad (2.1)$$

где f_{cm} – максимальное напряжение; ε_{cm} – деформация при максимальном напряжении; $n = 0,8 + (f_{cm}/17)$; $k = 0,67 + (f_{cm}/62)$; $\varepsilon_c/\varepsilon_{cm} > 1$ или $= 1,0$ когда $\varepsilon_c/\varepsilon_{cm} \leq 1$.

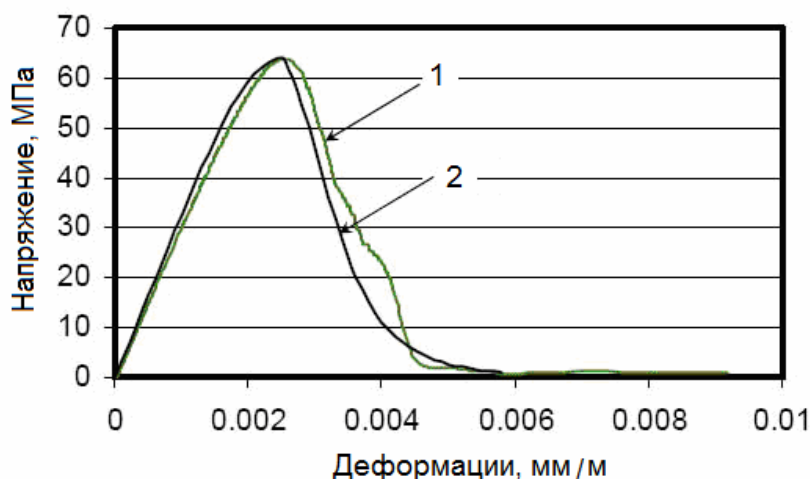


Рис. 2.5. Деформации напряжения геополимерного бетона, измеренные (1) и вычисленные (2) по [188, формула 2]

Из рис. 2.5 видно, что измеренные значения деформаций напряжения хорошо коррелируются с вычисленными по формуле 2.1 значениями напряжений.

Для бетона на основе портландцемента согласно требованиям Австралийского стандарта AS3600 (2005) существует следующее выражение для определения модуля упругости с погрешностью до 20 %:

$$E_c = \rho^{1,5} (0,024\sqrt{f_{cm}} + 0,12), \text{ МПа}, \quad (2.2)$$

где ρ – плотность геополимерного бетона кг/м^3 ; f_{cm} – прочность при сжатии, МПа.

В соответствии с инструкциями 363 (1992) Американского института по бетонам (ACI) для оценки модуля упругости можно применять выражение:

$$E_c = 3320\sqrt{f_{cm}} + 6900, \text{ МПа}. \quad (2.3)$$

Средняя плотность геополимерного бетона на основе золы-уноса составляет около 2350 кг/м^3 . В табл. 2.2 приведены значения модуля упругости геополимерного бетона на основе золы-уноса в сравнении со значениями модуля упругости, рассчитанными по формулам (2.2) и (2.3).

Сопоставление данных, приведенных в табл. 2.2, показывает, что ошибка при расчете модуля упругости по формулам (2.2) и (2.3) достаточно велика – в относительном выражении она составляет от 22 до 38 %. В связи с этим в указанные формулы должны быть внесены поправки, учитывающие особенности геополимерного бетона.

Т а б л и ц а 2.2

Значения модуля упругости геополимерного бетона, полученные в ходе испытания, в сравнении с расчетными значениями по данным [188]

f_{cm}	E_c (экспериментальное значение), ГПа	E_c (по формуле 2), ГПа	E_c (по формуле 3), ГПа
89	30,8	$39,5 \pm 7,9$	38,2
68	27,3	$36,2 \pm 7,2$	34,3
55	26,1	$33,9 \pm 6,8$	31,5
44	23	$31,8 \pm 6,4$	28,9

Значения модуля упругости геополимерного бетона сопоставимы с этой характеристикой для портландцемента [246]. Аналогичные зависимости модуля упругости от прочности для геополимерных бетонов, изготовленных на трех видах золы-уноса получили Sofi и др. [247].

Lee и van Deventer [249] в ходе сравнительных исследований выявили, что в геополимерном бетоне зона заполнитель – вяжущее прочнее, чем в портландцементном бетоне. Это связано с более высокой адгезией геополимерного вяжущего к заполнителю.

Fernandez-Jimenez и др. [252] установили, что геополимерный бетон и раствор на основе золы-уноса набирают высокую прочность в течение короткого времени, обладают умеренным модулем упругости и имеют лучшую связь с арматурой, а также характеризуются более низкой усадкой, по сравнению с обычным портландцементным бетоном.

2.3. Свойства строительных конструкции на основе геополимерного бетона

Поведение геополимерных железобетонных конструкций под нагрузкой изучалось различными исследовательскими группами. Были подтверждены высокие технико-строительные характеристики геополимерных бетонов [211, 213]. Полученные данные позволили реализовать опытно-промышленное применение геополимерного бетона [174].

Авторы [213] исследовали 12 балок и 12 колонн из геополимерного железобетона на основе низкокальциевой золы-уноса, которые твердели при тепловой обработке. Прочность бетона составляла 40 и 60 МПа.

Толщина исследованных колонн 175 мм, процент армирования – 1,47 и 2,95 %. Для армирования была использована арматура с временным сопротивлением разрыву 519 МПа. Диаметр рабочей арматуры 6 мм.

В настоящее время применение строительных геополимерных конструкций не выходит за пределы лабораторных исследований и опытно-экспериментального применения. В научно-технической литературе очень мало данных о практическом использовании геополимерных бетонов. На сайте института геополимеров (Франция) имеется 2 коротких сообщения об использовании геополимерного бетона в строительстве многоэтажного общественного здания [172] и аэропорта [173] в Австралии, где наиболее активно осуществляется опытно-экспериментальное применение нового материала. В докладе [174], сделанном на Международной конференции в 2012 году, сообщалось о том, что в Австралии геополимерный бетон был использован в ряде проектов (для строительства тротуаров, подпорных стен, резервуаров для воды, а также производства сборных мостовых конструкций, балок и плит перекрытия общественных зданий) (рис. 2.6). Общий объем использования этого материала составил 3000 м³.

Gourley и Johnson [251] сделали доклад о коммерческом производстве сборных геополимербетонных изделий. В частности, освоен выпуск коллекторных труб, шпал и панелей стен. В настоящее время из геополимерного бетона выпускаются коллекторные трубы диаметром от 375 до 1800 мм. Как показали испытания по воздействию агрессивных окружающих сред, коллекторные трубы из геополимерного бетона более долговечны по сравнению с трубами из бетона на основе портландцемента. В соответствии с данными [251], панели из геополимерных смесей обладают высокой огнестойкостью.

Siddiqui [125] испытал водонапорные трубы из геополимерного бетона, изготовленные для практического применения. Испытания показали, что трубы соответствуют требованиям на такие изделия.

Массовое опытно-промышленное применение геополимерных конструкций ведется в Австралии, стране, в которой сухой теплый климат. В России, Западной Европе, Северной Америке, для которых характерен

холодный и влажный климат, опыт эксплуатации геополимеров в Австралии, несмотря на его ценность, необходимо дополнить результатами (а) ки влияния климатических факторов на эксплуатационное поведение геополимерных строительных материалов.

а



б



в



г



д

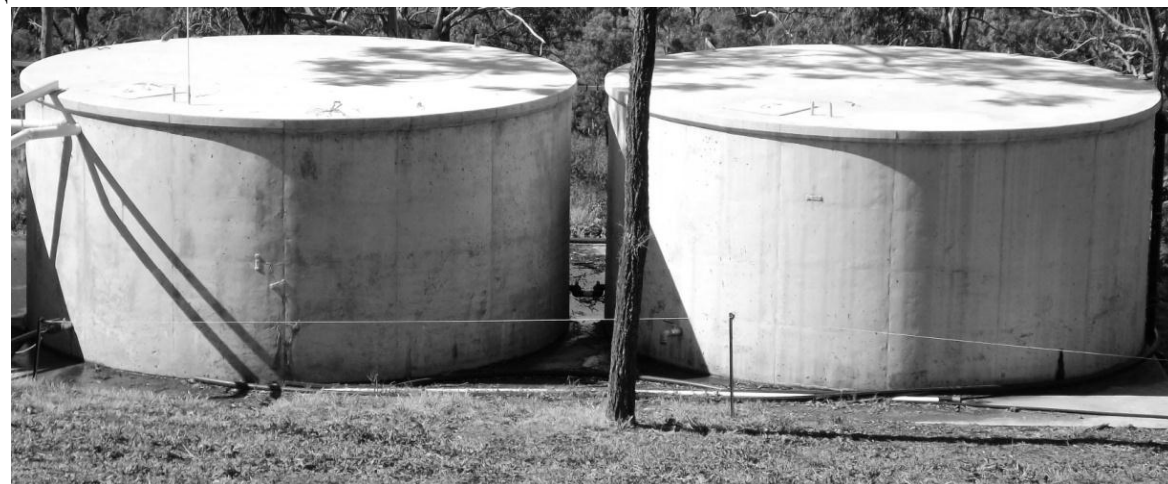


Рис. 2.6. Примеры использования геополимерного бетона [174]:
пешеходный мост (а), монтаж плиты перекрытия (б),
резервуары для воды диаметром 10 и высотой 2,4 м (в)

3. ДОЛГОВЕЧНОСТЬ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ И ДРУГИХ БЕСКЛИНКЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ

3.1. Эксплуатационные факторы, влияющие на долговечность строительных материалов

Разрушение строительных материалов и конструкций происходит под влиянием различных эксплуатационных факторов, которые можно разделить на две группы:

- 1) силовое воздействие, связанное с восприятием полезной нагрузки собственного веса материалов и конструкций;
- 2) воздействие окружающей среды или внутренних процессов, развивающихся в материале.

Первая группа факторов учитывается при расчете конструкций на действие различных нагрузок. Если значения этих нагрузок не достигают критических значений, то силовое воздействие не оказывает влияния на долговечность материала. Исключение составляет циклическое силовое воздействие, которое способно разрушать материал при более низких уровнях напряжения по сравнению со статическими нагрузками. Усталостное разрушение имеет значение для некоторых конструкций в транспортных и промышленных сооружениях.

Вторая группа факторов включает в себя химическую коррозию строительных материалов, их разрушение под действием замораживания и оттаивания, насыщения и высушивания, а также внутреннюю коррозию в результате объемных изменений при взаимодействии некоторых компонентов материалов, например щелочей, содержащихся в вяжущем, с активным кремнеземом заполнителя.

На рис.3.1 показаны три основные причины [257] разрушения железобетонных конструкций: физический износ, коррозия бетона и арматуры.

По некоторым данным [244, 255, 257, 258, 259], ведущей причиной разрушения железобетонных конструкций является разрушение под действием карбонизации и хлоридных ионов, вызывающих коррозию арматуры. Они напрямую не воздействуют на бетон, а способствуют коррозии арматуры в бетоне. Атмосферный углекислый газ вступает в реакцию с гидроксидом кальция, вызывая уменьшение рН в поровом пространстве. В результате защитные свойства бетона по отношению к арматурной стали снижаются. Хлоридные ионы могут проникать в бетон через заполнитель, воду затворения или ускоряющие добавки. Однако на практике это редко происходит вследствие жестких ограничений по содержанию хлоридов в бетоне. Как правило, хлориды проникают в бетон снаружи, либо из морской воды, а также из-за применения антиобле-

денительных солей. Углекислый газ и соединения хлора, а также другие агрессивные вещества могут вызвать разрушение бетона только в присутствии воды.

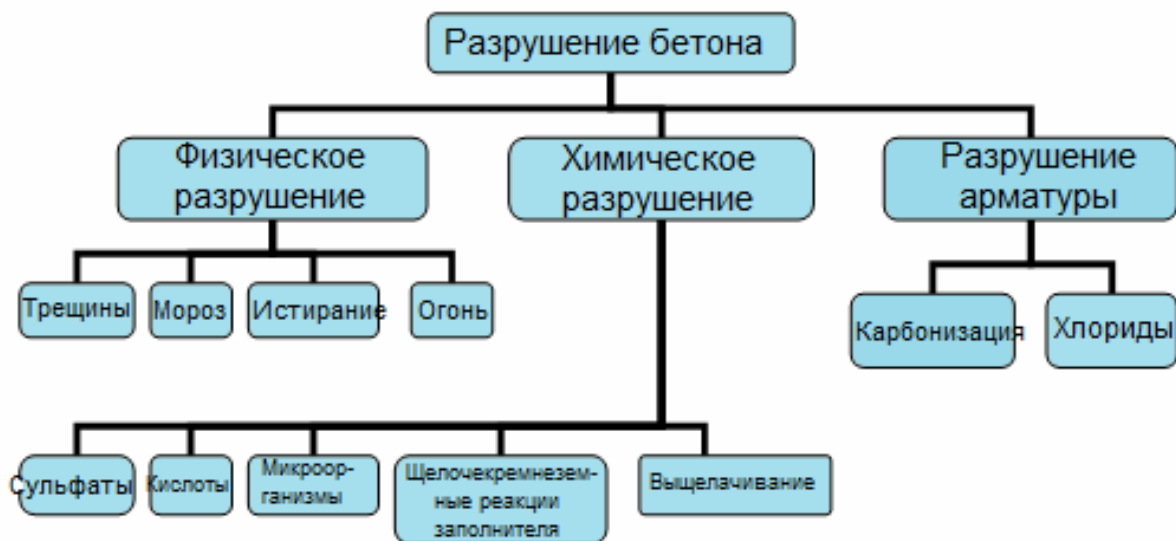


Рис. 3.1. Причины разрушения железобетонных конструкций по данным [257]

Механизм проникновения хлоридов и диффузия CO_2 из окружающей среды вместе процессом перемещения воды в бетоне играет важную роль в разрушении бетона. Эти явления являются ключевыми факторами, определяющими долговечность бетона на основе портландцемента и геополимерного бетона.

Долговечность и многие другие свойства геополимерных бетонов зависят от тех же факторов, которые являются определяющими для долговечности шлакощелочных вяжущих (рис.3.2).

Определяющее влияние на долговечность материала, наряду с его химико-минералогическим составом, оказывает поровая структура, от которой зависит его проницаемость для жидкостей и газов, вызывающих физическую и химическую коррозию. Часто проницаемость бетона является свойством, определяющим долговечность материала.

Существуют различные условия проникновения жидкостей в материал, например: капиллярный подсос, адсорбционное водопоглощение, инфильтрация жидкостей под давлением (в гидротехнических сооружениях и резервуарах). В зависимости от условий поступления в строительный материал воды или растворов коррозионно-активных веществ скорость деструктивных процессов будет различной.

Многочисленные исследования доказали, что долговечность строительных материалов зависит от размерных характеристик их открытой пористости. При оценке влияния структуры материала на его коррозионную стойкость большое значение имеет распределение объема пор по размерам. Преобладание пор меньших размеров способствует

повышению химической стойкости. Крупные поры влияют не только на прочность материала, но и на проницаемость, которая, в свою очередь, оказывает воздействие на долговечность.



Рис.3.2. Система факторов, определяющих структуру и свойства КШЩВ, по данным Н.Р. Рахимовой [104]

На рис. 3.2 приведены факторы, влияющие на долговечность вяжущих щелочной активации на основе отходов горнодобывающей промышленности, которые обладают высокой прочностью в раннем возрасте твердения [232]. Согласно рис. 3.3, долговечность вяжущих зависит от физических и химических воздействий, внутренних и внешних изменений и воды.

Долговечность геополимерных материалов зависит от системы взаимосвязанных факторов. Взаимосвязь этих факторов, а также их совместное влияние на изменение характеристик материала является сложной малоизученной системой, в связи с чем во многих исследованиях рассматривается влияние отдельных факторов на отдельные свойства.



Рис. 3.3. Диаграмма зависимостей между научными и техническими аспектами долговечности геополимеров, по данным [232]

3.2. Поровая структура геополимерных бетонов

Поровая структура строительного материала определяет его проницаемость для жидкой и газовой фаз, которые могут поставлять в материал агенты, вызывающие разрушение материала. Поэтому проницаемость бетона является основным свойством, от которого зависит его долговечность. Агрессивные вещества, которые растворены в воде, такие, как кислород, хлориды, сульфаты и др., могут проникать в бетон и разрушать структуру цементного или геополимерного камня. Кроме того, эти вещества могут при взаимодействии с веществами, содержащимися в

поровом пространстве камня, образовывать коррозионно-активные вещества, которые вызывают коррозию вяжущего камня, арматуры или создают условия для их коррозии.

Long и соавторы [258] и Но [259] классифицировали основные процессы перемещения агрессивных веществ через бетон на три типа следующим образом:

1. Поглощение или сорбция – это движение жидкостей в порах цементного камня в результате капиллярного всасывания в условиях окружающей среды, когда бетон поглощает влагу за счет капиллярного всасывания из пор, заполненных жидкостью. Капиллярное всасывание происходит тогда, когда бетон находится в сухом или частично сухом состоянии, а в поровом пространстве имеется влага. Этот тип проницаемости характерен для прибрежных сооружений, где хлоридные соли (разносятся ветром), попадая на поверхность бетона из осадков в виде дождя, образуют хлоридные ионы, которые затем проникают в бетон, разрушая его.

2. Проницаемость – когда жидкая фаза в бетоне находится под влиянием градиента давления. Скорость течения описывается законом Дарси для ламинарного течения жидкости через поры; она зависит от градиента давления и размера взаимосвязанных пор в цементном тесте. Течение жидкости в бетоне должно проходить в насыщенных условиях с непрерывными порами размером более 120 мкм. Для того чтобы оценить долговечность и надежность конструкций, таких, как дамбы, фундаменты и подземные сооружения, которые находятся в постоянном контакте с водой, необходимо определять проницаемость бетона.

3. Диффузионная проницаемость – это когда жидкость, газ или ион мигрирует через бетон из-за градиента концентрации. Наряду с градиентом концентрации и размером капиллярных пор, скорость диффузии зависит от типа проникающего вещества и химических свойств бетона.

Диффузия газов происходит очень медленно в насыщенном бетоне, и, следовательно, это явление больше всего характерно для бетонов в наземных сооружениях, таких, как здания и мосты, где бетон находится в частично сухом состоянии. Для оценки долговечности подземных сооружений, подвергающихся воздействию воды, необходимо определять диффузию хлоридных и сульфатных ионов.

На структуру пор геополимерных материалов влияние оказывают различные факторы. В работе отмечается, что геополимер на основе метакрилатов характеризуется значительным содержанием пор, которые образуются в результате усадки вяжущего. Введение в состав этого материала измельченного кварцевого песка в количестве 74...78 % снижает пористость, что обуславливает повышение его прочностных характеристик и долговечности. При более высокой степени наполнения в материале возникают крупные поры, которые снижают прочность и морозостойкость.

3.3. Морозостойкость геополимерных бетонов

Морозостойкость – одна из наиболее значимых характеристик бетона, обуславливающих его долговечность. Для большей части территории России, Северной Европы, США и Канады морозное разрушение является основной причиной потери работоспособности строительных материалов, эксплуатирующихся в наружных частях зданий и сооружений. Однако вопрос морозостойкости геополимерных бетонов в научной литературе освещен недостаточно. Это связано с тем, что большая часть исследований геополимерных вяжущих ведется в странах с мягким климатом, таких, как Австралия, Индия, Индонезия, Китай.

Имеющиеся данные [149, 210, 212] о свойствах геополимерных бетонов свидетельствуют о достаточно высокой морозостойкости этих материалов. Для использования геополимеров в странах с холодным климатом необходимо выявление закономерностей, определяющих их морозостойкость. На начальных этапах исследований можно использовать зависимости, установленные для портландцементных бетонов.

Морозостойкость бетона может быть повышена двумя различными способами:

1) повышение плотности бетона, уменьшение объема макропор и их проницаемости для воды, например, за счет снижения В/Ц, применения добавок, гидрофобизирующих стенки пор, или кольматации пор пропиткой специальными составами;

2) создание в бетоне с помощью специальных воздухововлекающих добавок резервного объема воздушных пор (более 20% от объема замерзающей воды), не заполняемых при обычном водонасыщении бетона, но доступных для проникновения воды под давлением, возникающим при ее замерзании.

Эффективным способом повышения морозостойкости цементного бетона считается применение воздухововлекающих добавок [6], благодаря которым при перемешивании бетонной смеси в ней образуются поры сферической формы. Для получения высокой морозостойкости необходимо обеспечить расстояние между такими порами не более 0,0025 мм [87]. Это достигается за счет оптимального объема воздухововлечения (4-6 %) и уменьшения размера пор.

Установлено [212], что геополимерное вяжущее на основе метаксаолина характеризуется высокой усадкой, которая является причиной образования трещин в материале, вызывающих снижение его прочности и морозостойкости. Введение оптимального количества (74-78 %) измельченного песка в состав вяжущего снижает объем открытых пор и повышает морозостойкость геополимера. При введении в геополимер наполнителя свыше оптимального количества наблюдалось увеличение пористости и снижение морозостойкости (рис. 3.4).

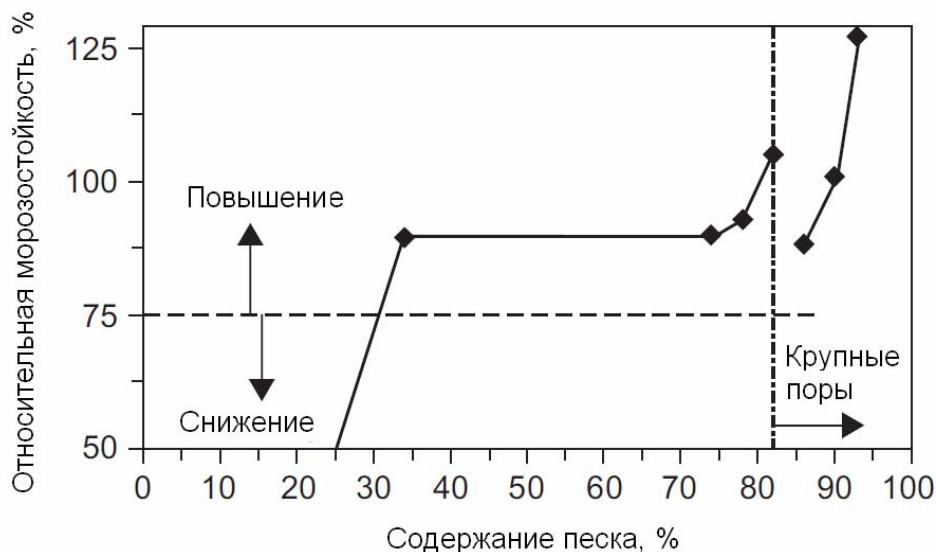


Рис. 3.4. Влияние степени наполнения вяжущего на его морозостойкость

Исследования [210] показали, что геополимерный бетон на основе золы класса F имеет морозостойкость 150 циклов. По мнению авторов [149], этого достаточно для применения геополимерных бетонов.

Нами были проведены исследования морозостойкости геополимерного бетона на основе отсева дробления гранитного щебня. Расход измельченной до удельной поверхности $320 \text{ м}^2/\text{кг}$ горной породы составлял $345 \text{ кг}/\text{м}^3$, в состав бетона вводилось $115 \text{ кг}/\text{м}^3$ модифицирующей добавки – доменного гранулированного шлака, измельченного до удельной поверхности $350 \text{ м}^2/\text{кг}$. Активация твердения вяжущего осуществлялась раствором жидкого стекла с силикатным модулем 1,4. Расход активатора составлял $110 \text{ кг}/\text{м}^3$. Через 28 суток твердения образцы этого бетона в нормальных условиях были испытаны по второму методу в соответствии с ГОСТ 10060–2012.

Потери массы после 10 циклов замораживания-оттаивания стабилизировались и достигли 0,1 % (рис. 3.5). Образцы выдержали 200 циклов без значительных потерь массы, однако после 204-го цикла началось быстро нарастающее шелушение (рис.3.6).

Испытания были прекращены после 209-го цикла, затем была определена прочность образцов, которая составила 37,7 МПа, что на 4 % выше прочности контрольного состава.

Результаты испытания геополимерного бетона, изготовленного с использованием вяжущего на основе измельченных отсеков гранитного щебня, показали, что этот бетон имеет марку по морозостойкости F₂ 200. Такой морозостойкости достаточно для применения геополимерного бетона в дорожном строительстве многих климатических районов России.

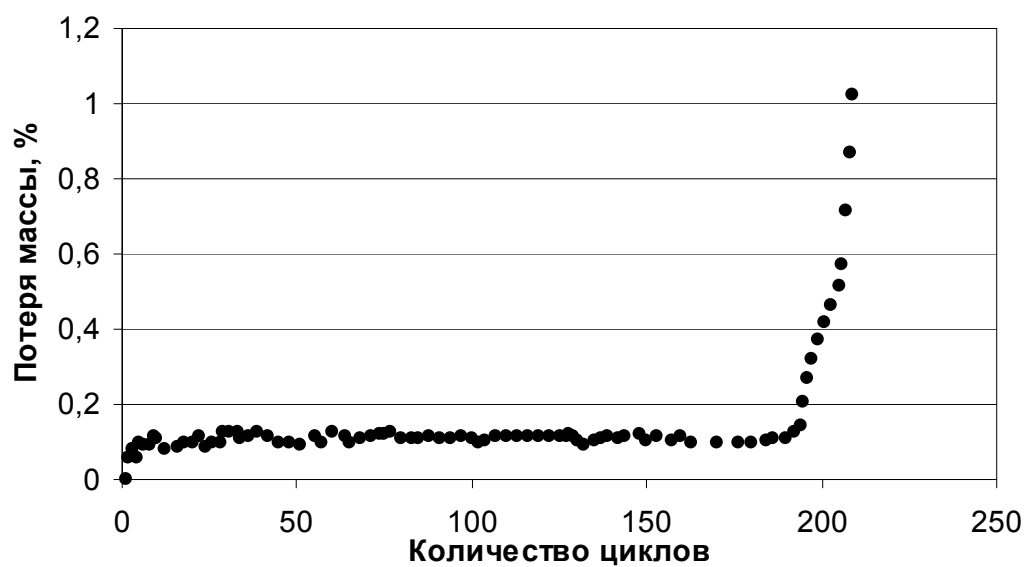


Рис. 3.5. Средние значения потерь массы геополимерного бетона в процессе его испытания на морозостойкость



Рис. 3.6. Внешний вид образцов после 206 циклов замораживания-оттаивания

3.4. Коррозионная стойкость геополимерных материалов

3.4.1. Стойкость к химической коррозии

Сульфатная и хлоридная коррозия строительных материалов является одним из наиболее значимых видов коррозии. Она проявляется при воздействии на строительные конструкции минерализованных морских и грунтовых вод, атмосферного воздуха с повышенным содержанием сернистых соединений, а также кислотных дождей.

Геополимерный бетон на основе низкокальциевой золы-уноса обладает, по данным [155], высокой сульфатостойкостью. На образцах, подвергшихся воздействию раствора сульфата натрия в течение одного года, отсутствовали видимые признаки разрушения поверхности, трещины или отслаивание [155]. Значения прочности на сжатие оставались такими же, как до погружения образцов в агрессивную среду. Кроме того, усадка была незначительной – менее 0,015% от первоначального значения [147]. Небольшое изменение на внешней поверхности образца и незначительное образование продуктов реакции наблюдались на образцах, показанных на рис. 3.7.



Рис. 3.7. Геополимерные образцы после выдерживания в течение 1,5 года в растворах $MgSO_4$ и $NaCl$, по данным [155]

Геополимеры обладают меньшей кислотостойкостью, чем сульфатостойкостью. Тем не менее максимальное снижение характеристик геополимерных материалов через 1 год выдержки образцов в 2 %-м растворе серной кислоты не превышала 3 %, что было совсем незначительно по сравнению с полным разрушением контрольных образцов на основе портландцемента [155]. Степень повреждений, связанных с воздействием кислоты, прямо пропорциональна концентрации кислоты в растворе погружения. Исследования Davitovits показали полное разрушение образцов на основе портландцемента при их выдерживании в 5 % растворах HCl и H_2SO_4 ; при выдерживании геополимерных образцов в аналогичных растворах не было отмечено существенных изменений их массы, длины или прочности при сжатии [9].

3.4.2. Щелочная коррозия геополимерного бетона

Реакции между активным кремнеземом заполнителя и щелочами вяжущих могут вызвать возникновение трещин в бетоне (рис. 3.8), снижение его прочностных характеристик, а в некоторых случаях – разрушение бетона [226]. Эти явления известны как внутренняя, или щелочная, коррозия бетона.

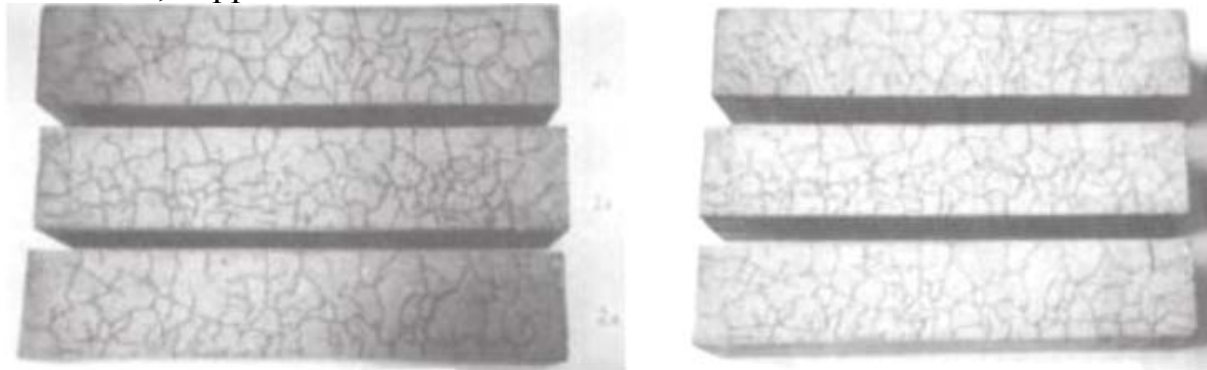


Рис. 3.8. Трещины на образцах после испытания на стойкость к щелочной коррозии

Для снижения риска возникновения этого вида коррозии рекомендуется не использовать заполнитель, способный вступать в реакцию со щелочами, при повышенном содержании последних в вяжущем [226].

На рис. 3.9 показана схематическая диаграмма процесса щелочно-силикатных реакций в обычном портландцементном бетоне. Исследования показывают, что щелочно-силикатные реакции – многостадийный процесс, который происходит между гидроксильными ионами щелочного раствора и поверхностью заполнителя [254]. Гидроксильные ионы воздействуют на силановые Si–OH и силиксановые Si–O–Si группы. На второй стадии образуются расширяющиеся продукты. В результате образования геля в цементной матрице под действием внутреннего давления происходит макроскопическое расширение, которое может вызвать разрушение бетонной матрицы.

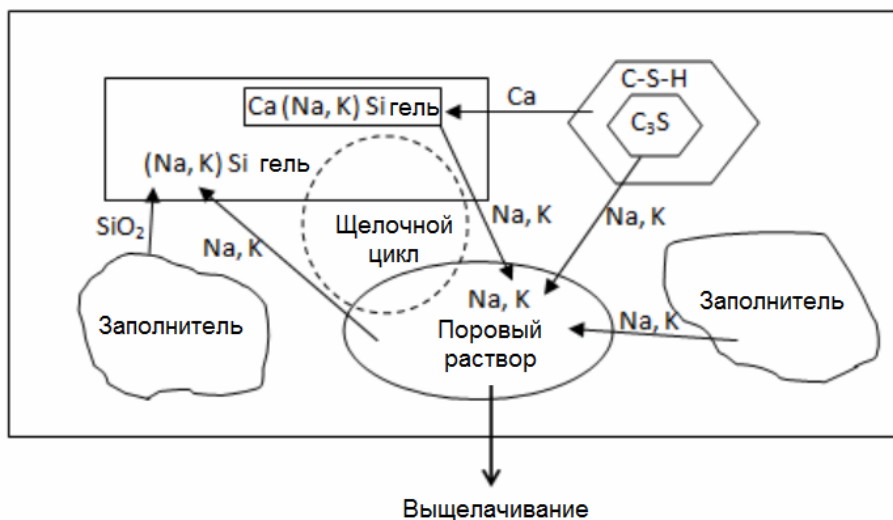


Рис. 3.9. Цикл щелочно-силикатных реакций в бетоне, содержащего реакционный заполнитель, по данным [254]

Вяжущие щелочной активации, к которым относятся геополимеры, могут служить источником щелочи для реакции с активным кремнеземом заполнителя. В связи с этим геополимерные бетоны могут рассматриваться в качестве потенциально опасного материала с точки зрения возникновения щелочной коррозии.

При изготовлении геополимерного бетона на вяжущем щелочной активации возникает опасность развития щелочных реакций с кремнеземом заполнителя, которые так же, как и в обычном портландцементном бетоне, могут привести к образованию трещин в бетоне. В связи с этим при выборе заполнителя необходимо учитывать наряду с содержанием щелочного компонента в вяжущем количество реакционно-активного заполнителя, который при взаимодействии со щелочью на поверхности контакта заполнителя с цементным камнем образует гидратированные продукты, вызывающие деформации, приводя к его разрушению (рис. 3.10) [226].

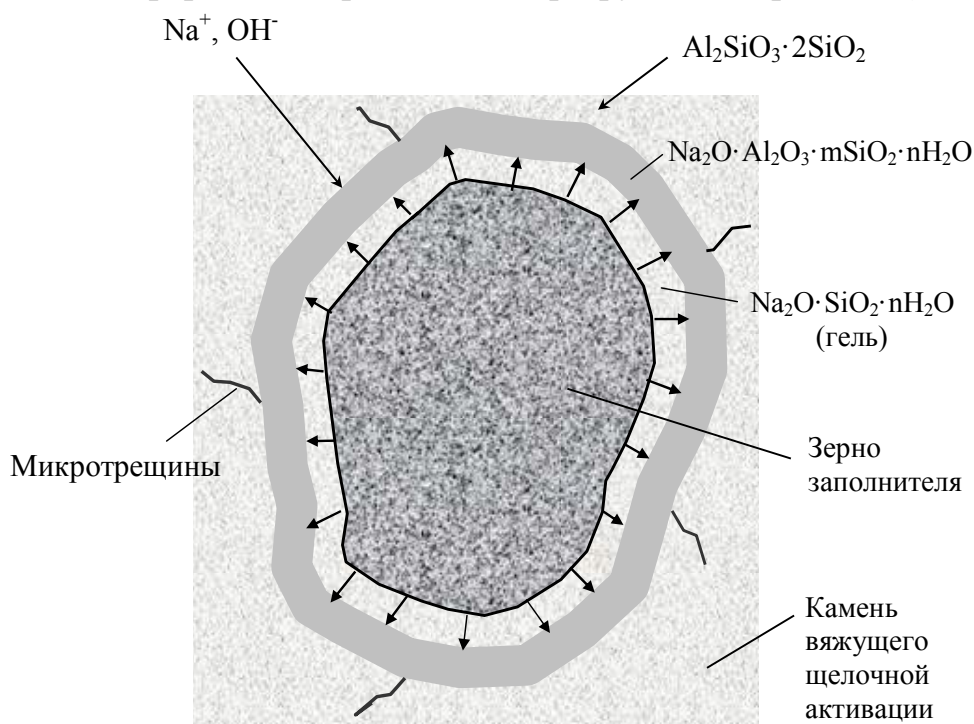


Рис. 3.10. Схема деструктивной реакции щелочь – заполнитель в составе бетона на вяжущем щелочной активации, по данным [226]

По данным [130], предотвратить возникновение щелочных реакций с заполнителем помогает введение глинистого компонента ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), который образует над проникаемым слоем ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -гель) заполнителя плотную, прочную защитную пленку на основе $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в виде цеолита, препятствующую миграции новообразований из заполнителя в структуру бетона.

Проводилось исследование [230] влияния щелочно-кремнеземных реакций заполнителя на усадочные деформации шлакощелочного раствора в сравнении с раствором на основе обычного портландцемента. Для

получения шлакощелочного раствора использовался шлак дисперсностью 460 м²/кг, мелкий фракционированный заполнитель – опаловый песок (фр. 150 мкм до 4,75 мм) в соотношении 1:2,25. В качестве активатора применялся 1 н раствор NaOH, который в пересчете на Na₂O составлял 4 % от веса вяжущего. Образцы твердели 1 сутки в нормальных условиях, а затем при ТВО при температуре 80 °С.

На рис. 3.11 приведены значения усадки и расширения растворов на основе шлакощелочного вяжущего и портландцемента. Шлакощелочные вяжущие, помещенные в 1 н раствор NaOH, первоначально имели небольшую усадку. У шлакощелочных вяжущих, хранившихся в деионизированной воде, на начальном этапе отсутствовали усадочные деформации. Величина деформаций расширения была существенно меньше при хранении образцов в деионизированной воде, по сравнению с деформациями расширения при щелочной среде хранения как для растворов на основе шлакощелочного вяжущего, так и для портландцемента. При этом использование шлака взамен цемента позволяет в 1,5 раза сократить деформации.

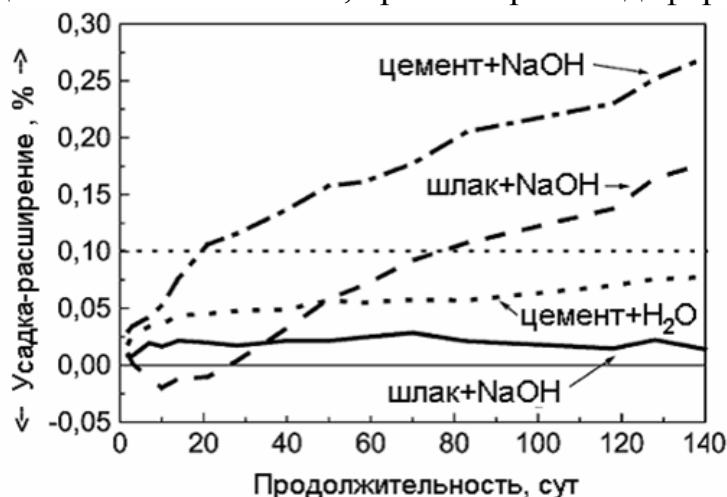


Рис. 3.11. Кривые расширения (шлак + NaOH= шлакощелочной раствор в 1 н растворе NaOH; шлак+H₂O= шлакощелочной раствор в деионизированной воде; СЕМ+ NaOH = портландцементный раствор в 1 н растворе NaOH; СЕМ+H₂O= портландцементный раствор в деионизированной воде)

На рис. 3.12 показано изменение массы образцов растворных смесей на основе шлакощелочного вяжущего и портландцемента с течением времени. У шлакощелочного вяжущего, хранившегося в 1 н растворе NaOH, на этапе усадочных деформаций наблюдается уменьшение значений потери массы, при последующем хранении числовые значения потери массы возрастают.

В реакцию со щелочами цемента могут вступать опал, халцедон, тридимит, кристобалит, некоторые стекловидные вулканические породы кислого состава и видоизмененные сланцы. Наиболее реакционноспособным является опаловидный кремнезем, который встречается в

некоторых сланцах и известняках. При наличии в заполнителе зерен реакционноспособного материала наблюдается расширение бетона.

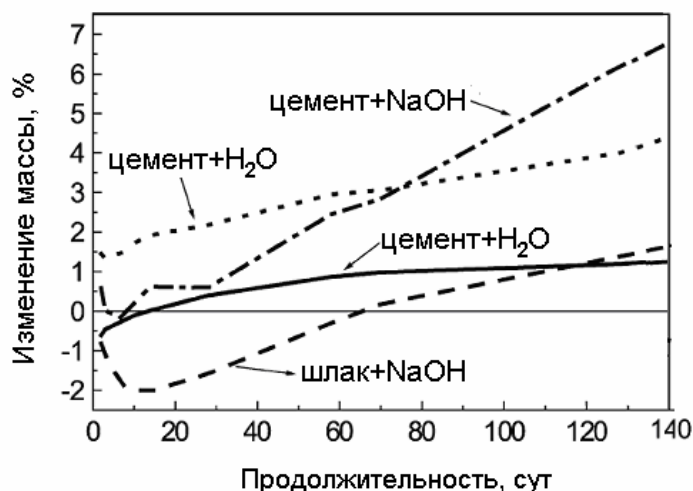


Рис. 3.12. Изменение по массе шлакощелочных растворов и растворов на основе портландцемента. Обозначение по рис. 3.11

Наибольшее расширение наблюдается при «критическом» содержании реакционноспособных материалов в заполнителе. Для опала эта величина составляет 3...5 %, а для менее активных материалов повышается до 10...20 % и более. Для очень активных материалов максимальное расширение увеличивается при применении более крупных фракций заполнителя, для малоактивных наблюдается обратное явление. Значительное расширение имеет место в плотных бетонах. При увеличении пористости бетона и наличии достаточного объема пор и пустот для размещения продуктов реакции величина расширения уменьшается. При наличии в заполнителях реакционноспособных к щелочам компонентов следует применять специальные меры, предохраняющие бетон от этого вида коррозии, например использовать специальные цементы с тонкомолотыми добавками, способствующими поглощению и связыванию щелочей цемента, в частности, некоторые виды пуццолановых цементов, а также непосредственно вводить в бетон газообразующие или воздухововлекающие добавки для создания резервного объема пор, в которых могут находиться продукты реакции между щелочами цемента и заполнителем.

Исследования, проведенные различными учеными, показывают [244, 255, 258, 259], что геополимерные бетоны характеризуются более высокой стойкостью к щелочной коррозии по сравнению с бетонами на основе портландцемента, что позволяет использовать для их производства заполнители, к которым предъявляются менее жесткие требования по содержанию реакционно-активных минералов в заполнителе.

3.5. Усталостная прочность конструкционных материалов

Назначение прочности бетона при проектировании конструкции производится исходя из прочностных характеристик, полученных при квазистационарном нагружении. Однако строительные конструкции в промышленных и транспортных сооружениях часто эксплуатируются в условиях переменных, циклических нагрузок. Поведение бетона при таких нагрузках характеризуется усталостной прочностью, которая не нормируется, а надежность конструкции обеспечивается за счет повышения требований к прочности материала. Такой подход оправдан для портландцементного бетона, для которого за многие десятилетия проектирования и эксплуатации конструкций, работающих при переменных нагрузках, опытным путем были установлены оптимальные коэффициенты запаса прочности, обеспечивающие достаточный уровень надежности. Для новых материалов, к которым относится геополимерный бетон, соотношение между статическим пределом прочности и усталостной прочностью при различных режимах нагружения может быть установлено путем проведения соответствующих лабораторных исследований с использованием методик, разработанных для испытания дорожных материалов.

Методы исследования усталостной прочности. В соответствии со стандартом ASTM [7] испытания на усталостную прочность проводятся на образцах призматической формы размером $380 \times 50 \times 63$ мм по схеме четырехточечного изгиба (рис. 3.13). В стандарте Европейского Союза [9] предусмотрено несколько схем определения усталостной прочности асфальтобетона (рис. 3.14).

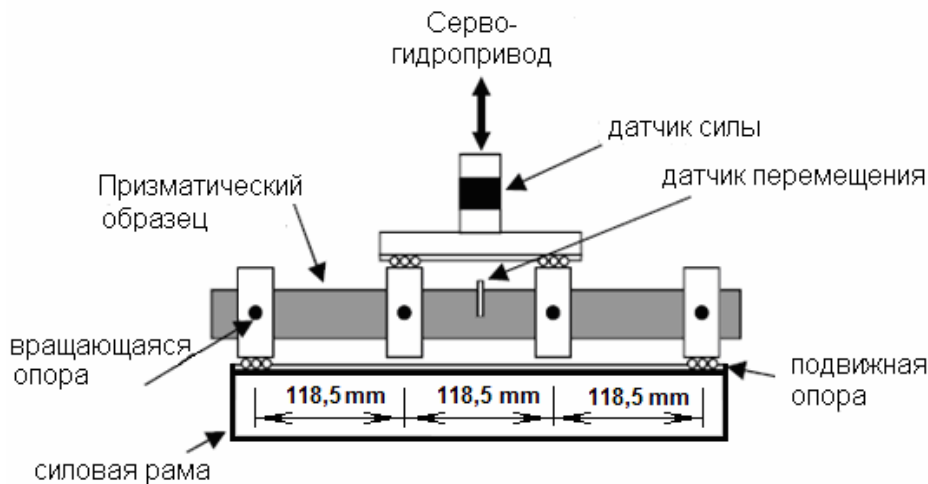


Рис. 3.13. Схема испытания на усталостную прочность по ASTM [7]

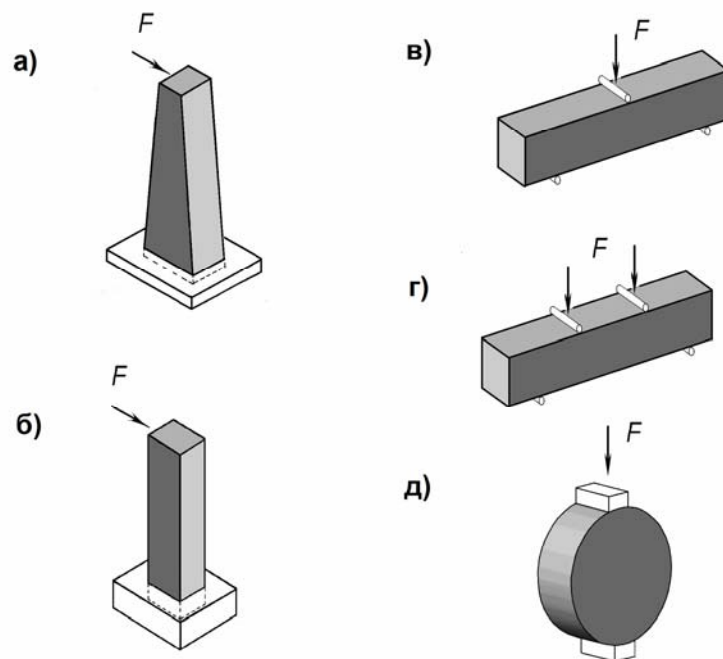


Рис. 3.14. Схемы испытаний на усталостную прочность по стандарту [9]: двухточечные испытания трапециевидных (а) и призматических образцов (б), трех- (в) и четырехточечные (г) испытания призматических образцов, косвенные испытания на растяжение (д)

В соответствии с [7] к образцу в виде прямоугольной балочки на двух опорах (рис. 3.13) прикладывается повторяющаяся нагрузка в двух точках, равноудаленных от центра балочки. Подобные условия нагружения обеспечивают однородную деформацию в центральной части образца и значительно упрощают последующий анализ результатов измерений. В процессе создания вертикальной нагрузки измеряется вертикальная деформация. Повторяющаяся нагрузка при заданной температуре прикладывается до достижения определенного критерия (появления усталостных макротрещин). Вертикальное перемещение в образце измеряется индуктивным датчиком перемещений. Амплитуда напряжений для усталостных испытаний выбирается в зависимости от требуемого количества циклов нагрузки до формирования макротрещины в интервале между 10000 и 2 000 000.

Критерий усталостного разрушения. В различных методах [7, 9, 10] используется один из двух критериев достижения испытываемым материалом под действием циклической нагрузки начала разрушения. В [7, 10] применяется разработанный Норман и др. [12] метод определения количества циклов нагрузки до момента образования макротрещины, который основывается на концепции рассеивания энергии. Эти авторы предложили использовать зависимость произведения количества циклов нагрузки на модуль упругости (измеряемый в процессе испытаний) от количества циклов (рис. 3.15). По Норман, отклонение данной зависимости от прямолинейной свидетельствует о начале образования микротрещин, а пик зависимости указывает на образование макротрещин. Дисси-

пация энергии описывается произведением пластической деформации на приложенную нагрузку. Накопленная энергия определяется как произведение упругой деформации на приложенную нагрузку.

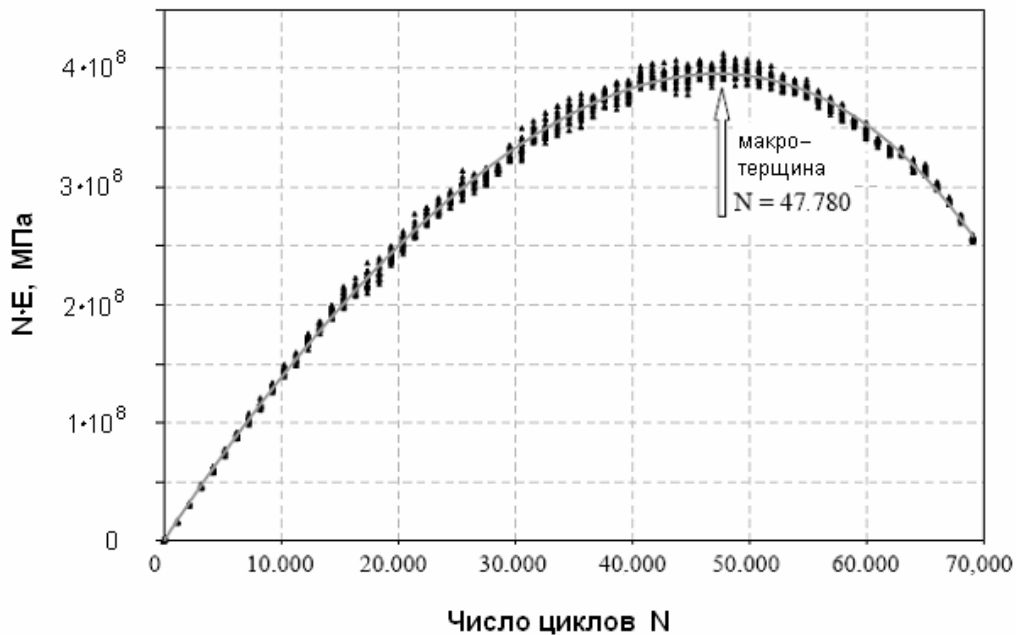


Рис. 3.15 Зависимость произведения количества циклов на модуль упругости от количества циклов [12]

Этот метод основан на предположении [13] о том, что на ранних стадиях испытаний модуль упругости не изменяется, является постоянной величиной. Следовательно, наклон кривой на рис. 3.15 постоянен. Более того, накопленная пластическая деформация при постоянной скорости сопровождается диссипацией энергии. Далее происходит нарастание скорости диссипации энергии и упругая часть деформации уменьшается (модуль упругости снижается).

В стандарте [9] используется другой критерий достижения бетоном предела работоспособности в процессе циклического нагружения – двойное снижение начального модуля жесткости. На рис. 3.16 показан пример определения усталостной прочности по этому критерию.

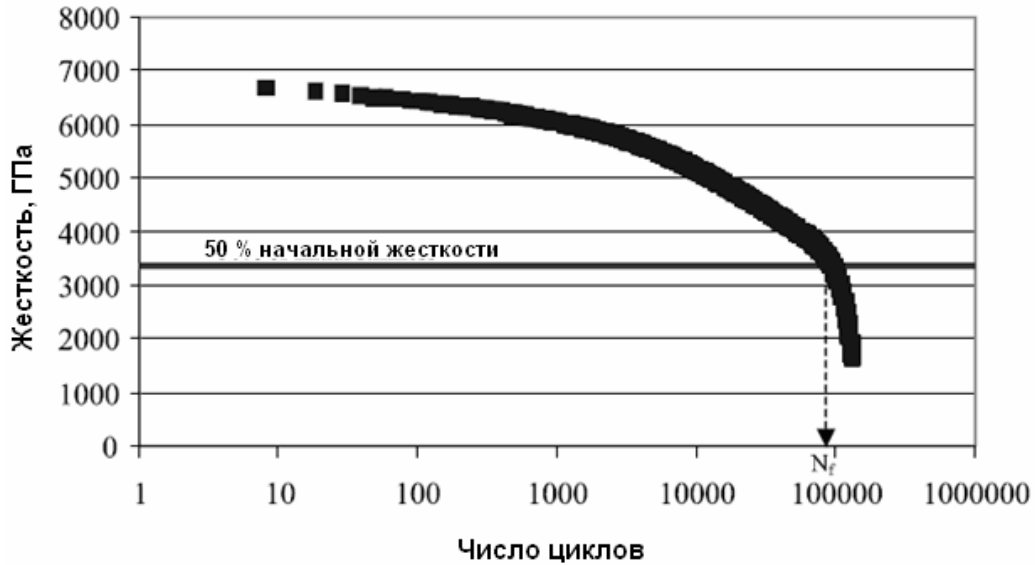


Рис. 3.16. Зависимость изменения модуля упругости от количества циклов

Общие уравнения для анализа результатов испытаний при четырехточечном изгибе можно представить в следующем виде [14]:

$$\sigma_t = \frac{3aP}{bd^2};$$

$$\varepsilon_t = \frac{12d\delta}{3L^2 - 4a^2};$$

$$E = \frac{Pa(3L^2 - 4a^2)}{4bd^3\delta},$$

где σ_t – растягивающее напряжение; ε_t – растягивающая деформация; ε – вертикальный прогиб; P – приложенная нагрузка; L – длина пролета; a – расстояние между нагрузкой и ближайшей опорой ($L/3$); b – ширина балочки; d – толщина балочки; E – модуль упругости.

Количество циклов нагружения образца до разрушения можно найти из следующего выражения:

$$N_F = K \left(\frac{1}{\varepsilon_0} \right)^n,$$

где K , n – взаимозависимые константы; ε_0 – амплитуда деформации.

Обычно испытания проводятся при различных уровнях деформации для оценки усталостного поведения материала:

- высокий уровень деформации (выше 500 мкм/м);
- выше среднего уровня деформации (400...500 мкм /м);
- ниже среднего уровня деформации (300...400 мкм /м);
- нижний уровень деформации (ниже 300 мкм /м).

Определение усталостного поведения бетона на призматических образцах – хорошо теоретически и практически отработанный метод. Однако с точки зрения трудоемкости отбора проб из конструкции или изготовления образцов в лабораторных условиях преимущество имеет методика исследования усталостной прочности на образцах цилиндрической формы по [9, 11] (рис. 3.17, а).

Эксперимент проводился на установке для динамических исследований, сконструированной и изготовленной немецкой фирмой APS GmbH. Сервогидропривод этой установки позволяет создавать циклическую нагрузку до 50 кН с частотой до 100 Гц. Использование различной оснастки дает возможность реализовать на установке несколько схем испытания.

Испытания и обработка их результатов выполнялись в соответствии с методикой [10], которая используется в немецкой дорожно-строительной практике для оценки долговечности бетона и назначения толщины слоя бетона при проектировании и строительстве дорог. В соответствии с этой методикой испытание проводится на косвенное растяжение образца цилиндрической формы в специальной оснастке (рис. 3.17, а). Образец подвергается повторяющемуся воздействию нагрузки в форме синуса (рис. 3.17, б).

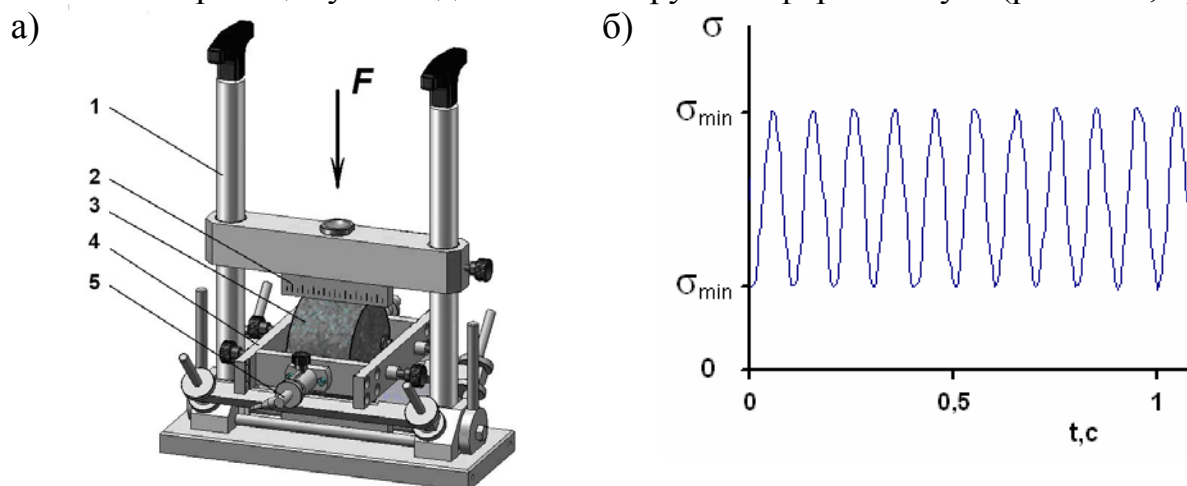


Рис. 3.17. Оснастка для испытания цилиндрического образца на не прямое растяжение (а) и напряжения, возникающие в образце при циклическом нагружении (б):

1 – направляющая; 2 – полоса нагружения; 3 – образец; 4 – рамка для фиксации образца и датчиков деформации; 5 – датчик деформации образца

Горизонтальное растягивающее напряжение σ , возникающее в образце при действии силы F , рассчитывалось по формуле $\sigma = 2 F / (\pi \cdot d \cdot h)$, где d и h – диаметр и высота образца. В соответствии с [10], для того чтобы образец не смещался в процессе циклических испытаний, на него должна действовать нагрузка, обеспечивающая напряжение σ_{\min} в образце не ниже 0,035 МПа (рис. 3.17,б). Определение функции усталости бетона производится при трех или более амплитудах напряжений, обеспечи-

вающих начальные упругие деформации в интервале от 0,05 до 0,3 ‰. Упругие деформации рассчитывались по формуле

$$\varepsilon_{el} = \frac{\sigma \cdot (1 + 3\mu)}{|E|},$$

где μ – коэффициент Пуассона, который вычислялся по эмпирической формуле [10] $\mu = 0,15 + 0,35 / (1 + \exp(3,1849 - 0,04533(1,8T + 32)))$, где T – температура;

$|E|$ – модуль жесткости, который рассчитывался по формуле [10]

$$|E| = \frac{\Delta F \cdot (0,274 + \mu)}{h \cdot \Delta u};$$

здесь ΔF – разность между максимальным и минимальным значениями силы в одном цикле нагружения;

h – высота цилиндрического образца;

Δu – изменение деформации образца при воздействии максимальной и минимальной силы в одном цикле нагружения;

μ – коэффициент Пуассона.

Определение количества циклов нагружения, вызывающих появление макротрещины N_M , производилось по критерию Von Норман и др. [12], в соответствии с которым для каждого цикла рассчитывался «энергетический коэффициент» $ER(N) = |E(N)| \cdot N$, где $|E(N)|$ – модуль жесткости $|E(N)|$ для N -го цикла нагружения, N – число циклов. По результатам расчета строился график зависимости этой величины от числа циклов (рис. 3.18). На этот же график наносились значения модуля жесткости от числа циклов нагружения. Погрешность определения начала образования макротрещины по изменению диссипации энергии и жесткости материала в проведенном эксперименте была мала – ошибка не превышала 3 %, что позволило сделать вывод о равнозначности этих двух критериев.

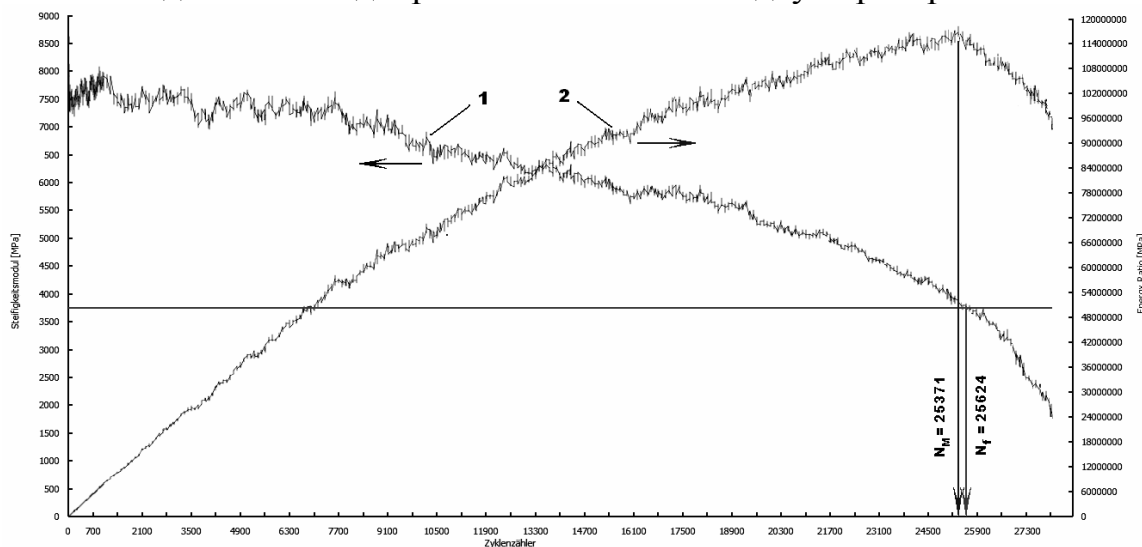


Рис. 3.18. Зивисимость модуля жесткости (1) и «энергетического коэффициента» (2) от количества циклов

По экспериментальным данным находится зависимость числа циклов до начала образования макротрещины N_M от значений упругих деформации на начальном этапе нагружения ε_H :

$$N_M = C_1 \cdot \varepsilon_H^{C_2}$$

где C_1 и C_2 – эмпирические коэффициенты, которые определяются методом наименьших квадратов (рис. 3.19, а.).

После нахождения коэффициентов C_1 и C_2 формула $N_M = C_1 \cdot \varepsilon_H^{C_2}$ используется для экспресс-контроля усталостной прочности бетона по результатам испытания образцов при 100 циклах нагружения, что позволяет многократно сократить продолжительность определения усталостной прочности.

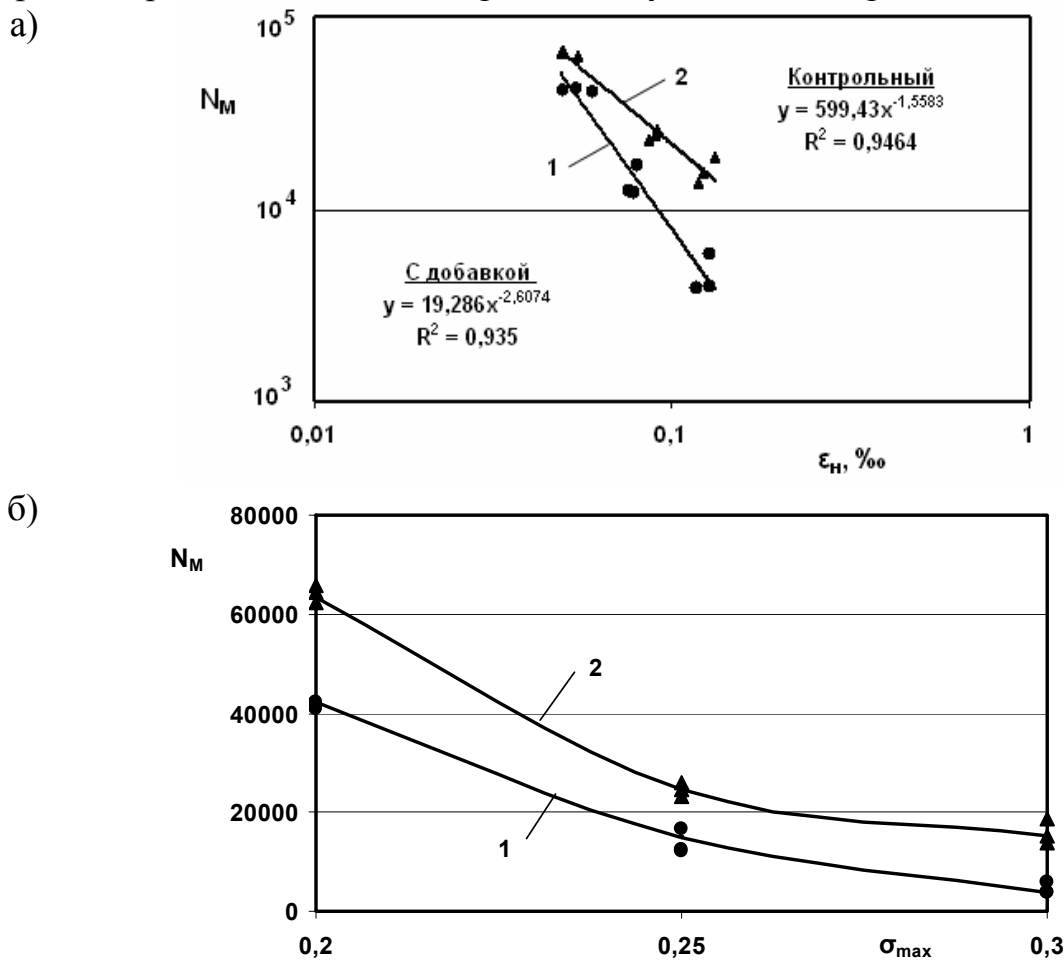


Рис. 3.19. Корреляционная зависимость количества циклов до разрушения от начального относительного удлинения (а) и максимального напряжения в цикле для контрольного состава (1) и состава с добавкой (2)

4. РЕСУРСО- И ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

4.1. Ресурсосырьевая база получения вяжущих щелочной активации

4.1.1. Зола сжигания угля

В качестве сырья для производства геополимерных вяжущих строительного назначения сегодня рассматриваются многотоннажные промышленные отходы, такие, как золы-унос ТЭС, доменные гранулированные шлаки, алюмосиликатные отходы добычи рудных и нерудных полезных ископаемых.

Анализ многочисленных публикаций, посвященных геополимерным материалам, позволяет сделать вывод о том, что перспективным сырьем для производства этих материалов являются золы ТЭС.

Объемы производства топливных зол во всем мире достигают 800 млн т [129], что намного больше по сравнению с производством доменных шлаков, микрокремнезема и других материалов, использующихся в технологии геополимерных материалов.

Химико-минералогический состав золы и зольность углей могут значительно различаться, однако в пределах каменноугольных бассейнов и месторождений состав зол имеет схожие черты.

Зола обладает пуццолановой активностью, т.е. способностью при нормальной температуре связывать оксид кальция. Активность золы проявляется в наиболее тонких фракциях и возрастает при увеличении содержания стекловидной фазы. Стекло в щелочной среде быстрее гидратируется при высоком содержании алюминатных фаз.

По химическому составу зола классифицируются на кислые и основные. Классификационным критерием является содержание в золе СаО. При содержании оксида кальция до 10 % зола относится к кислым, а свыше 10 % – к основным.

Значительная часть золы в промышленно развитых странах в настоящее время используется для различных целей – в качестве добавки при производстве цемента, добавки в бетоны, при производстве рулонных кровельных материалов, для замены грунта при различных видах строительства и др.

В связи с этим в промышленно развитых странах со сформировавшимися рынками использования этого отхода в качестве сырья для различных технологий не следует ожидать бурного роста производства геополимерных материалов на основе золы. В развивающихся странах, где существует индустрия утилизации угольной золы, а также зол от сжигания

рисовой шелухи, отходов производства пальмового масла, эти материалы можно рассматривать в качестве перспективного сырьевого ресурса для производства геополимерных вяжущих.

Ежегодно на российских тепловых электростанциях образуется около 50 млн т отходов сжигания твердого топлива, а доля их утилизации не превышает 10 % [96, 132]. В результате в золоотвалах накопилось более 1 млрд т золошлаковых отходов [132]. В связи с этим в нашей стране зола-унос – самое перспективное сырье для организации производства геополимерных вяжущих.

Основное преимущество золы в сравнении с другими сырьевыми материалами – значительная доля в ее составе стекловидных фаз алюмосиликатного состава и высокая дисперсность. Эти два фактора позволяют получать на основе золы геополимеры с высокими техническими характеристиками [133] без температурной обработки сырья и его измельчения.

В зарубежной практике по содержанию СаО золы в соответствии со стандартом ASTM C618 Американского общества по материалам и их испытаниям делятся на два класса: класс С и класс F. При содержании в золе оксида кальция менее 10 % она относится к классу F, а при большем содержании СаО – к классу С.

Основные золы характеризуются более высокой пуццолановой активностью. Активность зол, как и шлаков, значительно возрастает при тепловлажностной обработке, особенно в автоклавных условиях.

Накоплен большой опыт использования золы в качестве минеральной добавки к цементу при приготовлении бетона или строительного раствора, а также в качестве компонента известково-золяного вяжущего автоклавного твердения.

Исследуя возможности расширения сырьевой базы вяжущих щелочной активации, В.Д. Глуховский и его сотрудники пришли к заключению, что в качестве алюмосиликатного компонента щелочных вяжущих возможно использование дисперсных зол-уноса. Эти работы опередили на несколько десятилетий современные исследования в области геополимерных материалов.

На основе щелочных компонентов – едких натра и калия – в то время были получены вяжущие активностью до 50 МПа. Высокая стоимость и дефицитность технических едких щелочей препятствовали внедрению этих вяжущих в производство. Для получения золощелочных вяжущих на более доступных щелочных компонентах – соде, содовом плаве, жидких стеклах – использовался совместный помол зол или золошлаковых смесей с известью или металлургическими шлаками и портландцементным клинкером [15].

По данным Американского общества по испытанию материалов [236], низкокальциевая зола-унос класса F предпочтительна по сравнению с высококальциевой золой-уносом класса С. Считается, что зола-унос с

высоким содержанием оксида кальция затрудняет протекание реакций полимеризации, ухудшает удобоукладываемость смеси и микроструктурные характеристики.

Для производства геополимерного бетона обычно используется низкокальциевая зола-унос [133, 165], содержащая до 80 % алюмосиликатных оксидов, при соотношении Si/Al, равном 2. В такой золе обычно содержится около 10...20 % оксида железа, менее 5 % оксида кальция. Содержание несгоревшего топлива, определяемое по потере при прокаливании, в золе-уносе составляет менее чем 2 %.

Имеются экспериментальные данные, не подтверждающие сложившегося мнения о высокой активности вяжущего на основе низкокальциевой золы-уноса. Установлено, что зола-унос с высоким содержанием CaO обладает высокой прочностью в ранние сроки твердения, потому что образовались гидроалюминаты кальция.

В ходе одного из исследований [242], проведенного на двух видах золы-уноса с высоким содержанием CaO, было установлено, что высокое содержание этого компонента позволило уменьшить микроструктурную пористость и увеличить прочность вяжущего [242].

Содержание несгоревшего угольного остатка является важным фактором, влияющим на механические свойства геополимерных вяжущих. Согласно Jaarsveld и др. [237, 238], чем выше содержание несгоревших остатков угля, тем ниже прочность при сжатии и больше пористость геополимеров. Однако требования к содержанию этого снижающего качество золы компонента для производства геополимера менее жесткие по сравнению с требованиями, предъявляемыми при использовании золы в качестве компонента композиционного вяжущего на основе портландцемента.

Европейские стандарты EN 206-1 и EN 206-2 ограничивают содержание в золе-уносе несгоревшего угольного остатка (потери при прокаливании) до 2...5 % [233]. Результаты испытания золы, содержащей до 80 % аморфного алюмосиликата и 23 % несгоревшего угля, показали, что она не может быть использована в производстве армированного бетона. Однако эта зола с успехом применяется для синтеза геополимера [234].

В связи с тем, что одни и те же минерально-сырьевые компоненты имеют непостоянный минеральный и химический состав, не всегда можно обеспечить получение прогнозируемых свойств вяжущих; поэтому требования, предъявляемые к исходному сырью, носят рекомендательный характер.

Эффективным приемом повышения активности вяжущего на основе золы является увеличение ее дисперсности. В наибольшей мере повышение удельной поверхности сказывается при использовании высококальциевых стекловидных зол и шлаков. Повышение удельной поверхности от 1800...2000 до 3100...3500 см²/г для вяжущих из такого сырья приводит к увеличению их прочности в два раза.

4.1.2. Доменный гранулированный шлак

Доменный гранулированный шлак используется в качестве компонента гибридных геополимерных вяжущих [142, 214, 227] или в качестве добавки для повышения прочности и водостойкости вяжущих на основе магматических горных пород [18, 28, 34, 36, 40]. Доменный шлак применяется для получения бесклинкерных вяжущих щелочной активации [10, 12, 13, 51, 61, 62, 69, 70].

Среди всего многообразия металлургических и других видов шлаков практическое значение для получения вяжущих имеет доменный шлак. Этот отход выплавки чугуна обладает сходным с портландцементом и золой-уноса химическим составом, но в нем меньше содержится CaO и больше SiO₂ (рис. 4.1).

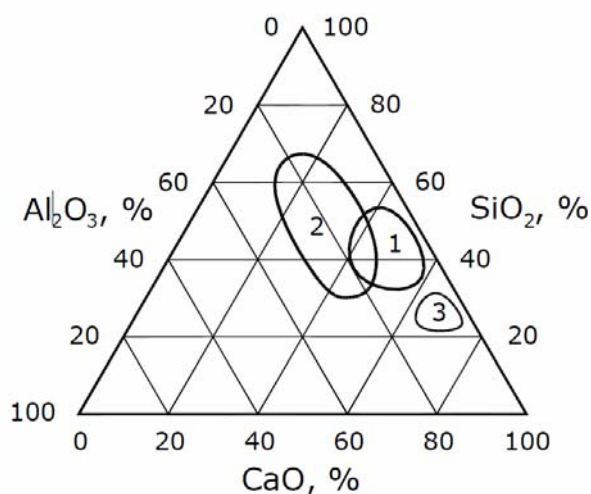


Рис. 4.1. Химический состав доменного шлака (1), золы-уноса (2) и портландцемента (3) на диаграмме CaO–SiO₂–Al₂O₃

Свойства шлака зависят не только от валового содержания оксидов. На реакционную способность шлака основное влияние оказывает скорость его охлаждения. При медленном охлаждении образуются так называемые отвалы, а при быстром – гранулированные.

По ГОСТ 3476–74, в доменном гранулированном шлаке допускается не менее 7,5...8 % Al₂O₃, не более 15 % MgO, не более 4 % TiO₂, не более 2...4 % MnO при коэффициенте качества шлака K=1,2...1,65. Гидравлическая

активность доменных шлаков под воздействием щелочей возрастает с увеличением модуля основности и особенно модуля активности. В доменных медленноохлаждаемых закристаллизованных шлаках по сравнению с цементным клинкером CaO, как правило, полностью связан с кремнеземом и глиноземом в соединениях меньшей основности, с образованием преимущественно двухкальциевого силиката 2CaO·SiO₂, ранкинита 3CaO·2SiO₂, псевдоволластонита αCaO·SiO₂ и мелилита (твердые растворы геленита 2CaO·Al₂O₃·SiO₂ и окерманита 2CaO·MgO·2SiO₂). Если оксида кальция больше 44...46 %, то закристаллизованные шлаки приобретают склонность к силикатному распаду: куски и зерна шлака со временем самопроизвольно превращаются в порошок. Это явление обусловлено полиморфным превращением моноклинического двухкальциевого силиката β2CaO·SiO₂ в ромбический γ2CaO·SiO₂, происходящим при температуре ниже 525 °С и сопровождающимся уменьшением плотности материала.

Оксид магния в шлаках связывается преимущественно в устойчивые соединения (окерманит и др.) и поэтому не может вызывать неравномерных объемных изменений, что происходит иногда при твердении портландцемента из природного магнезиального сырья, содержащего, как правило, после обжига MgO в виде периклаза.

Кремнезема в шлаках всегда больше, чем в портландцементном клинкере. Шлаки с большим содержанием SiO₂ при охлаждении почти не кристаллизуются и застывают в виде стекла.

Расплавы кислых шлаков даже при медленном охлаждении из-за быстрого возрастания их вязкости кристаллизуются в незначительной мере и после отвердения представляют собой вещество со стекловидной структурой. При быстром охлаждении водой, водяным паром или воздухом расплавы основных шлаков кристаллизуются неполностью и имеют смешанную структуру.

В закристаллизованных доменных шлаках, содержащих до 4...6 % MgO и до 5...10 % Al₂O₃, обнаруживают обычно двухкальциевый силикат (β C₂S, γ C₂S), ранкинит и мелилит.

Главными фазами в шлаках, содержащих 6...8 % MgO и 15...20 % Al₂O₃ (шлаки уральских металлургических заводов), являются преимущественно мелилит с преобладанием окерманитовой составляющей, а также ларнит C₂S и анортит CaO·Al₂O₃·SiO₂. Кроме того, в шлаках встречаются псевдоволластонит α CaO·SiO₂, мервинит 3CaO·MgO·2SiO₂, монтичеллит CaO·MgO·SiO₂, CaS, MnS.

По современным представлениям, стекло, в том числе и шлаковое, не является аморфным, полностью изотропным веществом, как полагали раньше, представляя его в виде затвердевшей бесструктурной жидкости. В действительности, как показывают исследования, стекло характеризуется микронеоднородностью.

В соответствии с ионной теорией, жидкий шлак – это микронеоднородный расплав, состоящий из простых катионов (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, Mn²⁺ и другие катионы-модификаторы), анионов кислорода и серы, а также устойчивых комплексных анионов. Последние возникают при взаимодействии атомов кремния, алюминия, фосфора и других, так называемых стеклообразующих катионов с атомами кислорода, которые связываются с первыми ковалентными связями.

Комплексные анионы вида (SiO₄)⁴⁻, (AlO₄)³⁻ и т.д. представляют собой тетраэдр, в углах которого находятся центры атомов кислорода. В центре же тетраэдра между четырьмя атомами кислорода располагается атом кремния или алюминия. Своими свободными кислородными связями комплексные анионы могут взаимодействовать как друг с другом, так и с катионами-модификаторами. Например, тетраэдры (SiO₄)⁴⁻ могут образовывать политетраэдрические цепи типа [(SiO₃)²⁻]_n, [(Si²O⁵)²⁻]₂ и т.п. В них кремнекислородные тетраэдры могут замещаться тетраэдрами (AlO₄)⁵⁺ и

др. Катионы-модификаторы и комплексные силикатные анионы с общей формулой $(Si_xO_w)^{z-}$ образуют группировки, встречающиеся в расплавах. Эти сложные образования по своему строению приближаются к соответствующим кристаллическим веществам, например к Ca_2SiO_4 , $CaSiO_3$ и др.

Наибольшей активностью характеризуются группы, состоящие из простейших анионов $(SiO_4)^{4-}$, $(AlO_4)^{6-}$, разобщенных катионами кальция, как в структуре ортосиликата. Образованию ортосиликатной структуры способствует присутствие в расплаве магния. Наличие марганца, снижающего активность групп, нарушает эту структуру.

С повышением температуры расплава происходит разрыв связей, группировки ионов становятся более мелкими и менее упорядоченными по строению и вместе с тем более реакционноспособными вследствие термодинамической неустойчивости. Подобные микронеоднородные ионные группы в шлаковых расплавах при быстром охлаждении могут быть в той или иной степени зафиксированы в шлаковом стекле (гранулированные шлаки), а при достаточно медленном охлаждении из этих групп могут путем некоторой перегруппировки и агрегации образоваться кристаллические фазы затвердевшего шлака.

Способность шлаков при затворении водой схватываться и твердеть зависит от их химического и фазового составов. При обычной температуре и без активизирующих добавок измельченные шлаки практически не обладают способностью твердеть, что объясняется отсутствием или низким содержанием в них активных фаз. Практически единственным кристаллическим компонентом шлаков, способным медленно твердеть при нормальной температуре, является двухкальциевый силикат. Значительно интенсивнее, чем кристаллические минералы, с водой взаимодействуют шлаковые стекла вследствие их повышенной растворимости в щелочи и кристаллизации с образованием камнеподобного материала.

При обычных условиях гидратации шлака препятствуют пленки гидратированного кремнезема. Разрушению этих пленок и обнажению новых поверхностей шлаковых зерен способствует введение в водный раствор щелочных соединений Na_2O , K_2O и сульфатов, содержащих ионы Ca^{2+} , $(OH)^-$ и $(SO_4)_2$, которые и обеспечивают твердение шлака. При щелочной активизации гидратированный кремнезем связывается в гидросиликаты и гидроалюмосиликаты кальция, при сульфатной – сульфат кальция непосредственно взаимодействует с глиноземом, гидроксидом кальция и водой с образованием гидросульфалюминатов.

Росту активности шлака способствует и повышение его основности, а также введение силикатов щелочных металлов. Значительно увеличить гидравлическую активность шлаков позволяет их тонкое измельчение, в результате которого повышается реакционная активность зерен шлака. При этом особенно сильно действуют на проявление вяжущих свойств шлаков химическая активизация и тепловая обработка.

4.1.3. Отходы производства щебня из магматических горных пород

Основным компонентом геополимерных вяжущих на основе магматических горных пород (минерально-щелочного вяжущего) являются измельченные магматические горные породы алюмосиликатного состава, твердение которых активируется щелочными соединениями [27, 29]. В зависимости от реакционной активности магматических пород будет варьироваться активность вяжущего [30-33].

На предприятиях современной горной промышленности образуется большое количество отходов в виде горных пород различного состава. Так, при добыче и переработке только нерудных полезных ископаемых в отвалы ежегодно складывается 12...15 млн м³ магматических горных пород различной дисперсности, имеющих большие перспективы по использованию в качестве сырья для производства минерально-щелочных вяжущих веществ. Еще большие объемы отходов образуются при сухом и мокрому обогатении руд.

Наиболее подходящими по химическому составу для производства минерально-щелочных вяжущих являются изверженные горные породы, содержащие в своем составе соединения кремния и алюминия в необходимых соотношениях. В изверженных горных породах преобладают силикатные минералы. В зависимости от условий остывания лавы магматические горные породы подразделяются на глубинные (интрузивные), образование которых произошло при медленном остывании магмы и высоком давлении, и на излившиеся (эффузивные), образовавшиеся на поверхности земли при быстром извержении магмы (рис. 4.2).

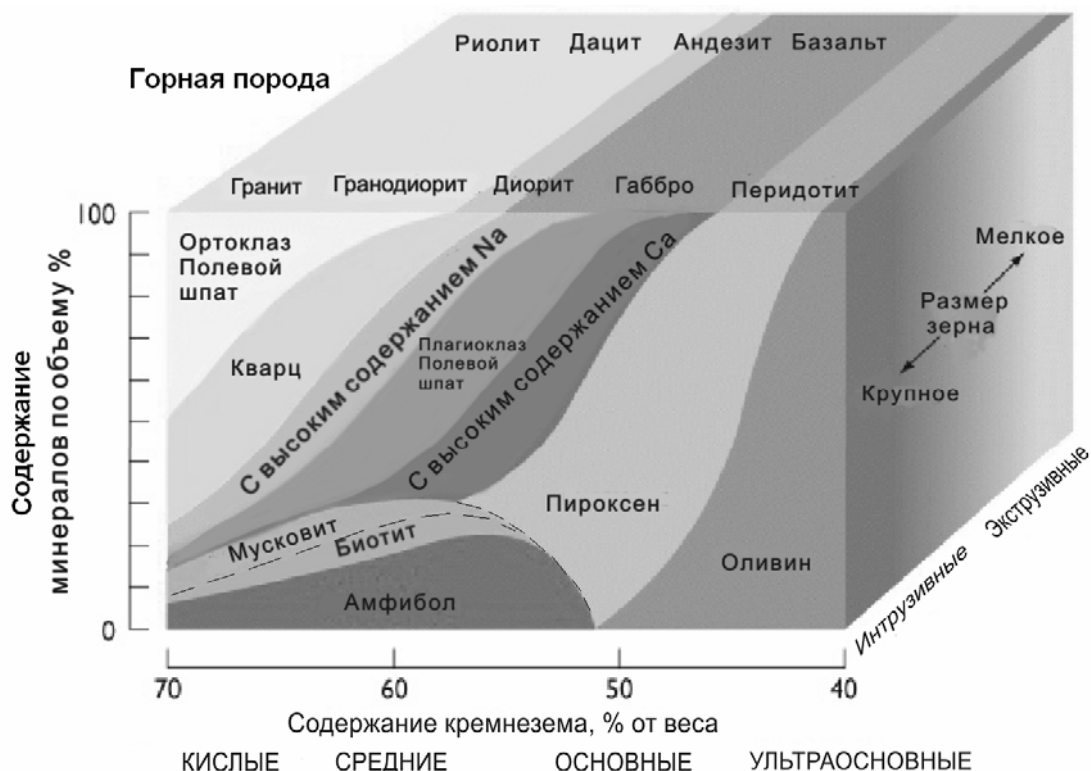


Рис. 4.2. Содержание в типичных глубинных и излившихся породах минералов и кремнезема

Глубинные интрузивные породы характеризуются поликристаллической гранитной структурой (рис. 4.2), в которой минералы соединены между собой без промежуточного цементирующего вещества. Эти породы отличаются высокой прочностью, большой поверхностной твердостью, химической стойкостью. Для помола этих горных пород требуются значительные затраты энергии. Типичными представителями интрузивных пород являются граниты, сиениты, габбро, диориты.

В зависимости от скорости охлаждения лавы на поверхности или близко к поверхности земли может образовываться порфировая, афанитная, пирокластическая или стеклянная структура излившихся пород (рис. 4.3). В горных породах, образовавшихся при быстром охлаждении лавы, содержатся минералы со стекловидной и микрокристаллической структурой, которые менее термодинамически устойчивы, чем крупнокристаллические минералы и поэтому более реакционноспособны.

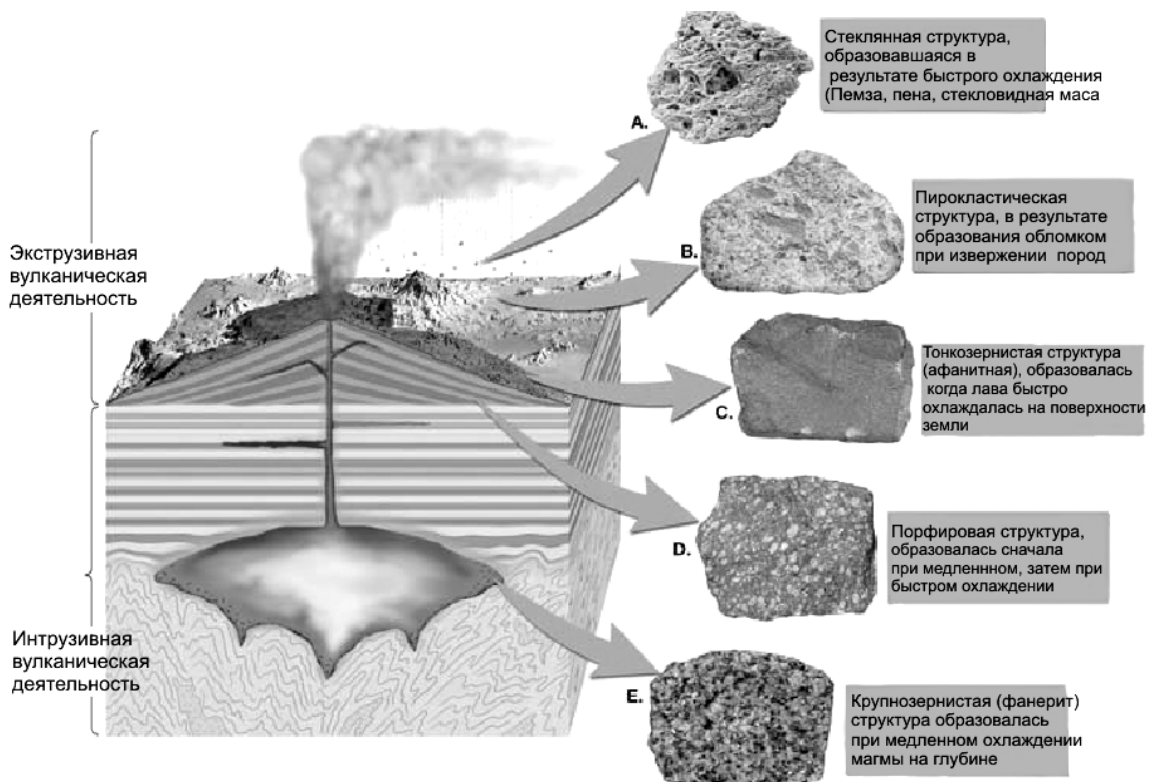


Рис. 4.3. Влияние условий образования на структуру экструзивных и интрузивных магматических горных пород

Минералы, входящие в состав магматических горных пород, характеризуются различной химической активностью по отношению к щелочам. С точки зрения взаимодействия со щелочным раствором эффузивные горные породы с аморфной структурой обладают большим потенциалом, чем их аналоги среди кристаллических интрузивных пород. В связи с более высокой химической активностью таких минералов можно предположить,

что на основе излившихся пород можно получить вяжущее с более высокой активностью.

Исследования, выполненные Ерошкиной Н.А. и др. [17, 18, 27], показали, что в качестве сырья для получения минерально-щелочных вяжущих подходят граниты различных месторождений (Павловского и Хребетского месторождений, гранит розовый, гранит с роговой обманкой, гранит биотитовый, гранит плагиоклазовый), перидотит, базальт, габбро-диабаз и дацит. Для получения вяжущего магматические горные породы измельчаются до дисперсности не менее $350 \text{ м}^2/\text{кг}$, затем затворяются раствором щелочного активатора.

Роль добавок-модификаторов выполняют доменный шлак, каолин, метакаолин и гидроксид алюминия [16, 34].

В производстве минерально-щелочных вяжущих, как и шлакощелочных вяжущих, необходимо применять быстроохлажденные гранулированные шлаки, а не медленноохлажденные отвалы. При быстром охлаждении шлаков преимущественно образуются стекловидные фазы и значительно меньше кристаллические фазы. Гранулированные шлаки вследствие их аморфного состояния более реакционноактивны по отношению к щелочным затворителям.

4.2. Основы технологии геополимерных материалов

В отличие от технологии получения портландцемента, в производстве шлакощелочных и геополимерных вяжущих отсутствует наиболее энергоемкая операция традиционных вяжущих – обжиг, что является важным преимуществом. Благодаря исключению этого технологического передела снижаются не только производственные издержки. Обжиговые агрегаты – это крупные инженерные сооружения, эффективность которых повышается при увеличении их размеров. Поэтому исключение обжига из технологии позволяет значительно снизить капиталовложения при организации производства вяжущего. При этом технологические линии по производству шлакощелочного вяжущего могут иметь различную производительность – от нескольких десятков до миллиона тонн в год. Эта особенность технологии позволяет создавать конкурентоспособные предприятия различных размеров: малые инновационные предприятия, средние для снабжения строительства изделиями и конструкциями в отдельном городе или районе, а также крупные предприятия для обеспечения нескольких крупных строек или региона широкой номенклатурой продукции строительного назначения.

Шлакощелочные вяжущие и бетоны могут применяться при изготовлении армированных и неармированных конструкций. Использование этого материала в производстве и при эксплуатации имеет существенные преимущества в сравнении с портландцементным бетоном.

Во-первых, к заполнителям шлакощелочных бетонов предъявляются менее жесткие требования, что позволяет использовать в производстве некондиционный щебень, мелкий песок, супеси и легкие суглинки. Причиной возможности применения заполнителей с повышенным содержанием глинистых частиц является реакционная активность глинистых минералов по отношению к продуктам взаимодействия щелочи и шлака. На использовании этого эффекта основано получение глиношлакового вяжущего с пониженным расходом щелочи. Однако значительное увеличение содержания глины в этих вяжущих существенно снижает их водостойкость.

Во-вторых, прочность бетонов на основе шлакощелочных вяжущих в 2...3 раза выше прочности аналогичных по технологическим свойствам, но более дорогих портландцементных бетонов. Шлакощелочные вяжущие быстрее набирают прочность. Для их твердения на морозе не требуется противоморозных добавок. В условиях заводского производства увеличение температуры выше 80...85 °С положительно сказывается на прочности шлакощелочного бетона в отличие от портландцементного бетона.

В-третьих, шлакопортландцемент имеет большую жаростойкость и может быть использован для производства конструкций, эксплуатирующихся при повышенных температурах. Благодаря более надежному поведению в условиях пожара конструкции, изготовленные с применением шлакощелочного вяжущего, имеют большие перспективы применения при строительстве жилых и общественных зданий повышенной этажности.

В 1980-е годы были разработаны нормативные требования к сырьевым компонентам, составам и свойствам шлакощелочных вяжущих, бетонов, бетонных и железобетонных изделий, технологии их производства и применения. В соответствии с рекомендациями Госстроя СССР по выпуску шлакощелочных изделий и конструкций был определен перечень сборных железобетонных конструкций, в который вошла следующая номенклатура изделий:

- ✓ плиты: ленточных фундаментов железобетонные; парапетные для производственных зданий; железобетонные для сборных покрытий временных автомобильных дорог промышленных предприятий; дорожные и тротуарные (бетонные и железобетонные);

- ✓ панели: отапливаемых производственных зданий с шагом колонн 6 м; стеновые неотапливаемых производственных зданий с шагом колонн 6 м; стеновые железобетонные с эффективным утеплителем для зданий с отрицательными температурами; цокольные для сельскохозяйственных зданий; внутренних продольных и поперечных стен жилых зданий с шагом поперечных стен 2,4...3,6 м и высотой этажа 2,8...3 м;

- ✓ сваи: для строительства в вечномерзлых грунтах; забивные железобетонные составные квадратного сечения; железобетонные квадратного сечения с круглой полостью; полые круглого сечения и сваи-оболочки цельные; полые круглого сечения и сваи-оболочки составные;

✓ свайные фундаменты: под отдельно стоящие опоры одноярусных эстакад, под технологические трубопроводы и опоры; под типовые колонны многоэтажных и одноэтажных производственных зданий;

✓ фундаменты: железобетонные сборные стаканного типа под колонны общественных зданий; под насосы с электродвигателями; под трехшарнирные железобетонные рамы для однопролетных сельскохозяйственных зданий, железобетонные под колонны сельскохозяйственных зданий;

✓ блоки: цокольные для наружных стен; бетонные для стен подвалов; для внутренних стен чердака; парапета для крупноблочных жилых зданий толщиной 40, 50, 60 см; вентиляционные жилых зданий; цокольные для крупноблочных жилых зданий толщиной 35, 40, 45 и 55 см;

✓ конструкции и изделия: бетонные и железобетонные для оросительных систем; для укрепления русел, конусов и откосов насыпей у малых и средних мостов;

✓ конструкции: для подземных помещений производственного назначения; временных автокрановых дорог и искусственных сооружений для строительства линий электропередач; типовые для железной дороги узкой колеи;

✓ изделия железобетонные для смотровых колодцев водопроводных и канализационных сетей;

✓ лотки открытого типа для лесохозяйственных автомобильных дорог; перегородки для одноэтажных и многоэтажных производственных зданий; сборные обвязочные балки и перемычки для производственных зданий; сборные подпорные стенки (межотраслевого применения);

✓ сборные междушпальные лотки на железнодорожных путях промышленных предприятий, снегозащитные сооружения стационарного типа; трубы бетонные и железобетонные безнапорные; ступени железобетонные и бетонные;

✓ лестничные марши и площадки жилых, общественных и промышленных зданий; перемычки, карнизы, парапеты и козырьки жилых и общественных зданий; железобетонные фундаментные балки для стен производственных зданий; шахты лифтов из объемных железобетонных блоков; санитарно-технические кабины полносборного заводского изготовления; объемные элементы мусоропроводов, камни бортовые бетонные и железобетонные;

✓ предварительно напряженные сборные железобетонные конструкции:

а) сборные железобетонные конструкции для покрытий производственных зданий с сильноагрессивной средой. Плиты покрытий размером 1,5×6 м;

б) сборные железобетонные плиты для покрытий производственных зданий размером 3×6 и 15×6 м со стержневой арматурой.

Монолитные бетонные и железобетонные конструкции:

а) железобетонные фундаменты под типовые колонны одноэтажных и многоэтажных производственных зданий;

б) полы одноэтажных и многоэтажных промышленных и сельскохозяйственных зданий;

в) железобетонные закрома высотой 3,6, 4,8 и 6 м с размерами ячеек в плане 6×6, 6×9 и 9×9 м для хранения сыпучих и металлических шихтовых материалов;

г) фундаменты железобетонные под типовые конструкции эстакад и отдельно стоящих опор технологических трубопроводов;

д) железобетонные плиты для крепления каналов, откосов плотин и берегоукрепительных сооружений.

При организации производства изделий и конструкций с применением шлакощелочного и любого другого вяжущего необходимо учитывать не только преимущества, но и недостатки технологии, а также особенности применения этих материалов. Важным недостатком шлаков является их нестабильный состав, что может без должного входного контроля привести к выпуску брака. Кроме того, использование концентрированных щелочных растворов является источником повышенной опасности для рабочих, так как при попадании на кожу или в глаза они вызывают химический ожог. Эксплуатационные свойства шлакощелочного бетона также имеют ряд негативных особенностей, к числу которых относятся склонность к образованию усадочных трещин, пониженная трещиностойкость под действием нагрузок. Однако при правильной организации технологического процесса и проектирования шлакощелочных конструкций влияние недостатков можно минимизировать.

Производство шлакощелочного вяжущего

Вяжущие на основе шлаков пока не производятся в виде товарных продуктов. Это связано с тем, что производители шлаков не могут гарантировать постоянство их характеристик, так как доменный процесс ориентирован на оптимизацию качества основного продукта – чугуна. Шлак в этом производстве является побочным продуктом, и его химико-минералогический состав может значительно варьироваться.

В связи с тем, что шлак поставляется с металлургических предприятий в гранулированном виде, его помол осуществляют сами потребители. Поэтому процесс изготовления изделий и конструкций из шлакощелочного вяжущего состоит из двух основных этапов: получения шлакощелочного вяжущего и изготовления бетонных конструкций.

Организация производства изделий на шлакощелочных вяжущих возможна на предприятиях, занимающихся изготовлением сборного железобетона на основе портландцемента и оснащенных отделением помола шлака.

Процесс изготовления вяжущего включает операции сушки шлака до остаточной влажности 0...1 % и совместный помол компонентов. Технологическая схема получения шлакощелочного вяжущего приведена на рис. 4.4. Для изготовления шлакощелочного вяжущего шлак и активная минераль-

ная добавка со склада 1 поступает в сушильный барабан 2. Добавка после сушки измельчается на вальцах 3. Подсушенные силикатные компоненты загружают в расходные бункера 4, 5. Щелочь является гигроскопичным материалом, поэтому ее вводят в бетонную смесь с водой затворения. Если в качестве активатора используется кальцинированная сода или содосодержащие отходы производства, то целесообразно их измельчить совместно со шлаком. В этом случае активатор со склада 10 поступает в сушильный барабан 9 и измельчается на вальцах 8, после чего загружается в бункер 6. Из расходных бункеров отдозированные компоненты через дозаторы 7 загружают в мельницу 11, где их измельчают до удельной поверхности $3000...3500 \text{ см}^2/\text{г}$. Изготовленное вяжущее поступает на склад 12.

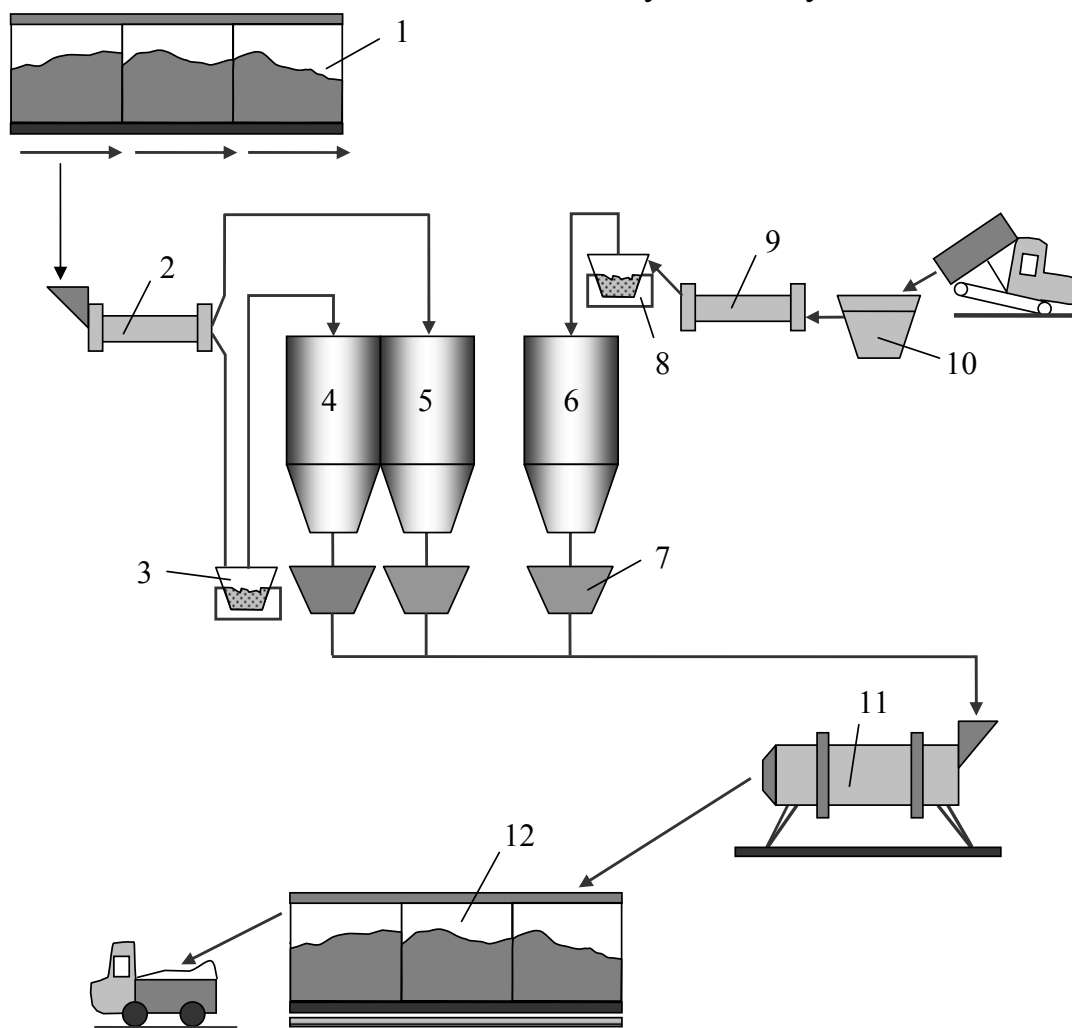


Рис. 4.4. Технологическая схема получения шлакощелочного вяжущего

При использовании гигроскопичного щелочного компонента или растворимого стекла последние вводятся с водой затворения непосредственно в бетономешалку при приготовлении бетонной смеси. Плотность раствора в зависимости от вида щелочного компонента находится в пределах $1,15...1,3 \text{ г/см}^3$. В данном случае помолу подвергается только шлак или шлак с алюмосиликатными добавками.

Изготовление конструкций из шлакощелочного бетона

Технология изготовления конструкций из шлакощелочных бетонов состоит из таких операций, как приготовление бетонной смеси, подготовка формы (чистка, смазка, армирование), формование изделия и тепловлажностная обработка (рис. 4.5).

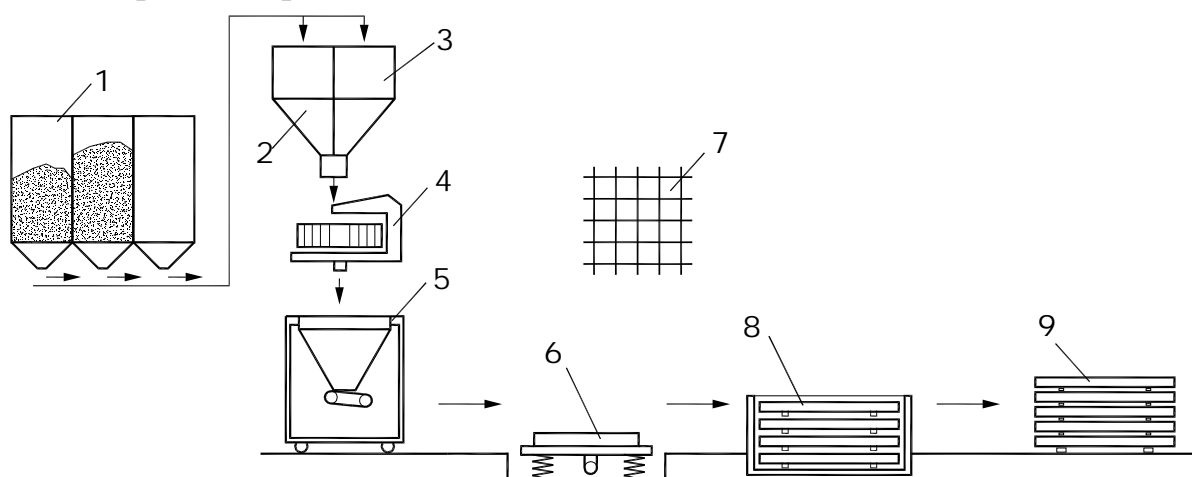


Рис. 4.5. Технологическая схема производства изделий и конструкций из шлакощелочных бетонов:

1 – склад заполнителя и шлакощелочного вяжущего; 2, 3 – расходные бункера; 4 – бетоносмеситель; 5 – бетоноукладчик; 6 – виброустановка; 7 – арматурный цех; 8 – термообработка; 9 – склад изделий и конструкций

При использовании готового шлакощелочного цемента возможны два варианта приготовления бетонной смеси:

1) одноступенчатый, при котором все компоненты смеси загружают и перемешивают в смесителе;

2) двухступенчатый, при котором для улучшения условий растворения щелочного компонента шлакощелочной цемент предварительно затворяют в специальном смесителе горячей водой, перемешивают в течение 5 мин, затем подают в бетономешалку принудительного действия, где он перемешивается с заполнителем. При помоле шлака без щелочного компонента приготовление бетонной смеси также осуществляется двухступенчатым способом: щелочной компонент в специальном смесителе затворяют водой и перемешивают до полного растворения, затем раствор подают в бетономешалку и перемешивают с заполнителями.

Процессы подготовки опалубки и оснащения ее арматурой не отличаются от аналогичных операций при производстве армированных изделий на других вяжущих.

Бетонную смесь приготавливают в смесительных агрегатах 4, куда со склада 1 через расходные бункера 2, 3 подают сырьевые компоненты. Увлажненную и перемешанную смесь выгружают в бетоноукладчик 5, с помощью которого транспортируют к месту укладки.

При использовании дисперсных заполнителей для приготовления шлакощелочных бетонов перемешивание необходимо производить в бетоносмесителях, обеспечивающих высокую гомогенизацию бетонной смеси. В этих случаях целесообразно применять двухстадийное перемешивание с последовательным введением компонентов в смесь. На первой стадии готовится вяжущее тесто: в воду затворения с растворенным в ней активатором твердения вводится последовательно вяжущее, а затем – дисперсный наполнитель. Для повышения производительности на этом этапе вяжущее и наполнитель могут вводиться совместно в виде заранее приготовленной смеси. Однако целесообразность такой процедуры перемешивания должна быть предварительно проверена с точки зрения возможного снижения прочностных характеристик бетона. На второй стадии полученное вяжущее тесто перемешивается с мелким и крупным заполнителем.

Бетонные смеси с высоким содержанием дисперсного наполнителя или минеральной добавки характеризуются низкой пластичностью. Такие смеси могут формоваться при интенсивном вибрационном уплотнении, а также виброуплотнении с пригрузом, а особо жесткие смеси – при вибропрессовании или прессовании.

В целом технология шлакощелочных бетонов сходна с традиционными технологиями цементного бетона. Это позволяет без значительных затрат на техническое перевооружение перевести производство железобетонных конструкций и бетонных изделий на основе портландцемента на аналогичные изделия из шлакощелочного бетона или бетона на основе других видов вяжущих щелочной активации, таких, как минерально-щелочные, геошлаковые, геосинтетические, геополимерные и др.

Расчеты Дворкина Л.И. затрат на производство шлакощелочных вяжущих марок 600...1200 и портландцемента марки 600 показывают, что у шлакощелочных вяжущих себестоимость ниже в 1,7...1,9 раза, удельный расход топлива – в 3...5 раз, электроэнергии – в 2 раза, приведенные затраты – до 2...2,5 раза.

Технология производства минерально-шлаковых материалов

Технология получения минерально-шлаковых строительных материалов была предложена учеными Пензенского ГУАС под руководством В.И. Калашникова и В.Л. Хвастунова. Важным отличием данной технологии от технологии шлакощелочных вяжущих является сокращение расхода щелочного активатора за счет уменьшения водовяжущего отношения и использования в составе до 40 % глинистого, карбонатного и другого сырья на основе осадочных горных пород (опоки, глауконитовые, песчаники, халцедоны и т.д.).

Производство минерально-шлаковых материалов осуществляется по технологической схеме (рис. 4.6), основные технологические переделы которой включают: доставку исходных компонентов, в некоторых случаях

подсушку, дозировку, измельчение, перемешивание, дополнительную обработку, формование и твердение во влажных условиях при температуре 45...55 °С, складирование готовой продукции.

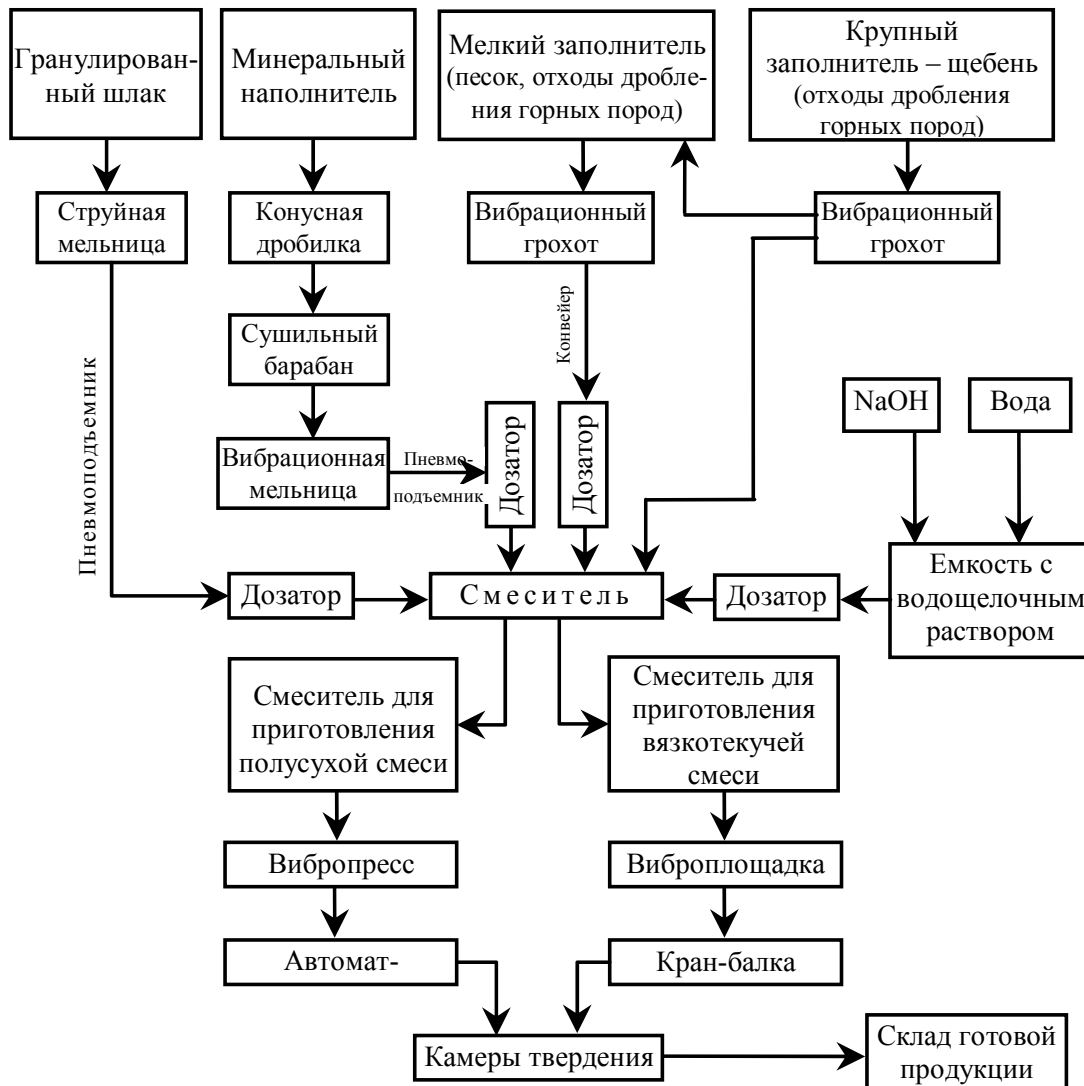


Рис. 4.6. Технологическая схема производства минерально-шлаковых строительных материалов

В качестве сырья для изготовления минерально-шлаковых изделий могут использоваться: гранулированные металлургические шлаки, отходы камнедробления горных пород (карбонатных, силицитовых), гравелиты (отсевы ПГС фракции 5...40 мм), мелкие наполнители – кварцевый песок, фракционированные отходы камнедробления горных пород, отвалы доменные шлаки и т.д., щелочные отходы или товарные щелочи. На рис. 4.7 представлена технологическая схема производства опочно- и карбонатно-шлаковых строительных материалов и изделий.

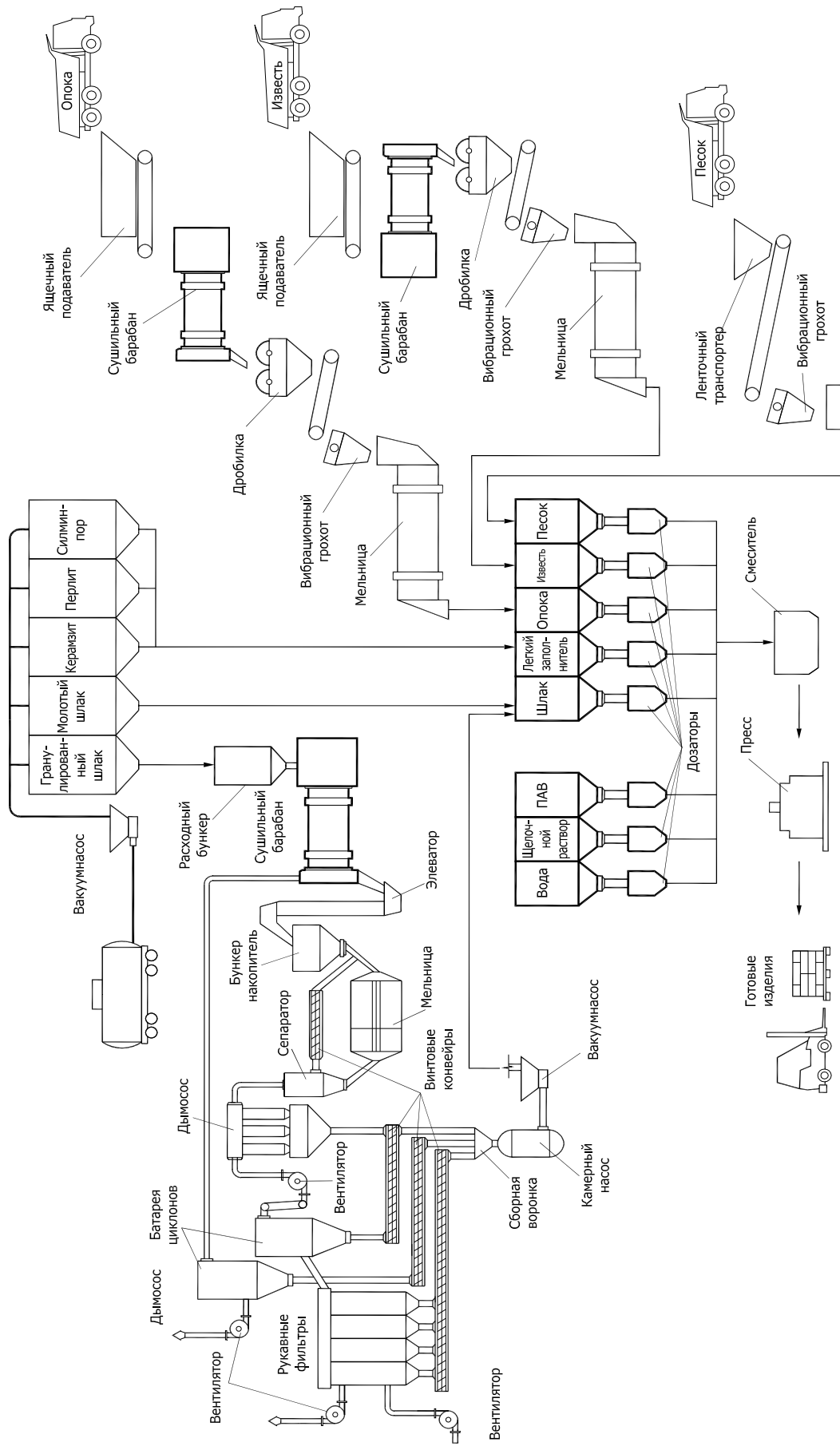


Рис. 4.7. Технологическая схема изготовления безобжиговых опочно- и карбонатно-шлаковых строительных материалов и изделий

На стадии обработки исходных материалов сырье (шлак, минеральные наполнители и заполнители, добавки) по системе конвейеров поступает в бункера-накопители, находящиеся в цехе. Гранулированный металлургический шлак из бункера-накопителя через дозатор-питатель подается по ленточному конвейеру в струйную мельницу, где происходит его помол до удельной поверхности $S_{уд}=300...350 \text{ м}^2/\text{кг}$. Кроме того, в струйной мельнице осуществляется процесс сушки материалов. После этого шлак с помощью пневматического подъемника по системе трубопроводов направляется через циклон в бункер, предназначенный для накопления и дальнейшей дозировки в смеситель. Параллельно обрабатывается минеральный наполнитель, который из бункера-накопителя через дозатор поступает на первичную обработку, при которой происходит дробление, а затем в сушильный барабан, откуда по конвейеру – в вибрационную мельницу. После этого молотый наполнитель с удельной поверхностью $S_{уд}=300...350 \text{ м}^2/\text{кг}$ с помощью пневматического подъемника через циклон поступает в бункер, откуда он дозируется в смеситель. Мелкозернистые наполнители из бункера-накопителя через дозатор подаются в смеситель, где происходит их предварительное перемешивание с другими компонентами смеси. В смесителе, куда поступают все материалы, происходит предварительное смешивание в сухом состоянии.

В технологической схеме предусмотрено два винтовых конвейера. Один конвейер подает смесь в смеситель для изготовления крупногабаритных изделий посредством виброуплотнения, по другому конвейеру поступает смесь, предназначенная для изготовления мелкоштучных вибропрессованных изделий. В смесителе происходит перемешивание сухих компонентов с водощелочным раствором, который дозируется из расходного бака по системе трубопроводов.

Приготовленная смесь через бункер и дозаторы поступает в формующие агрегаты, где происходит непосредственное формование изделий. При изготовлении мелкоштучных изделий смесь подается в бункер и через дозаторы поступает в вибропрессующие агрегаты или прессы полусухого прессования. Удельное давление прессования находится в пределах 20...30 МПа. Готовые изделия автоматом-укладчиком укладываются на вагонетки. При производстве крупногабаритных изделий методом виброуплотнения предварительно подготовленная смесь подается в смеситель, куда также поступает щелочной активатор, и она тщательно перемешивается. Далее смесь укладывается в подготовленную форму, которая затем перемещается на виброплощадку.

Отформованные изделия подвергаются выдержке, а затем подаются в камеры твердения, в которых поддерживается температура 50...55 °С. После 6 часов выдержки изделия выгружают из камеры и транспортируют автопогрузчиком на склад готовой продукции.

Технологии композиционных шлакощелочных вяжущих

В Казанском ГАСУ в 2007 году была разработана технология получения композиционных шлакощелочных вяжущих и бетонов. Существенным отличием данной технологии от технологии традиционных шлакощелочных вяжущих является замещение части шлака цеолитсодержащими минеральными добавками (до 30 %). Кроме того, предложена технология производства стекла из цеолитсодержащих пород и его применения в технологии композиционных шлакощелочных вяжущих.

Технологическая схема по производству композиционных шлакощелочных вяжущих с добавкой отработанной формовочной смеси представлена на рис. 4.8.

В технологической схеме получения композиционных шлакощелочных бетонов согласно ТУ-574440-001-46140373-2007 «Композиционные шлакощелочные вяжущие с цеолитсодержащими добавками-затворителями из водных растворов соды, сульфата натрия, жидкого стекла из силикат-глыбы, жидкого стекла из цеолитсодержащей породы. Технические условия» предусмотрены следующие стадии: подготовка компонентов смеси (дробление, измельчение сырья, дозирование), приготовление раствора активатора, смешивание активатора с компонентами бетонной смеси, тепловая обработка изделий.

В помольном отделении доменный шлак измельчается в шаровой мельнице до дисперсности $300 \text{ м}^2/\text{кг}$, загружается в мешки или отправляется в бетоносмесительное отделение. Таким же способом измельчается до дисперсности $200 \dots 800 \text{ м}^2/\text{кг}$ цеолитсодержащая добавка. После измельчения минеральная добавка также упаковывается в мешки или подается в бетоносмесительное отделение. Технологией предусматривается возможность совместного измельчения доменного гранулированного шлака и минеральной добавки.

На подготовительном этапе приготавливают раствор щелочного активатора с концентрацией: $10 \dots 20 \%$ – для соды кальцинированной и сульфата натрия, $10 \dots 30 \%$ – для жидкого стекла.

Для получения бетонной смеси в бетоносмесительный цех из расходных бункеров бетоносмесительного узла подаются щебень и песок, отвешенные на весовых автоматических дозаторах: марки АД-1600-2БЦ – для щебня и марки АД-800-2БП – для песка. В бетоносмесителе принудительного действия в течение 2 минут щебень и песок перемешиваются. Затем из расходных бункеров в бетоносмеситель поступают отдозированные сухие компоненты вяжущего – шлак, регулятор схватывания (тетраборат натрия) и минеральная добавка, которые перемешиваются совместно с мелким и крупным заполнителем в бетоносмесителе в течение 5 минут. Затем в бетоносмеситель из бункера со щелочным активатором заливается раствор щелочного активатора, и смесь перемешивается в течение $3 \dots 5$ минут.

Из бетоносмесителя смесь поступает в формовочное отделение для производства изделий. Заформованные изделия в формах подаются в пропарочную камеру для ускорения набора прочности, а после набора отпускной прочности – на склад готовой продукции.

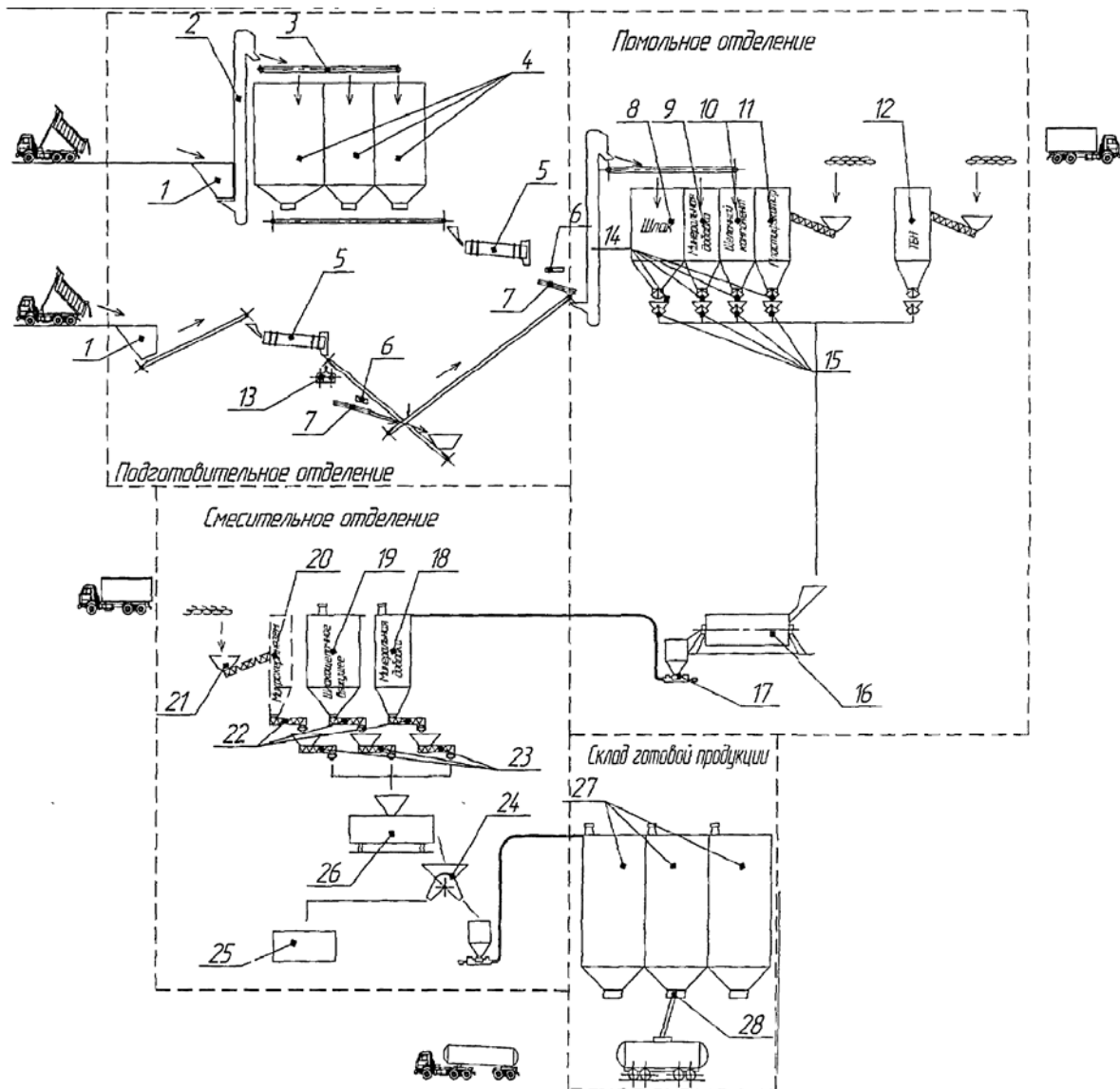


Рис. 4.8. Технологическая схема по производству композиционных шлакощелочных вяжущих с добавкой отработанной формовочной смеси: 1 – приемный бункер сырья; 2 – элеватор; 3 – ленточный конвейер; 4 – склад сырья; 5 – сушильный барабан; 6 – магнитный сепаратор; 7 – сито-грохот; 8 – расходный бункер шлака; 9 – расходный бункер минеральной добавки; 10 – расходный бункер щелочного компонента; 11 – расходный бункер пластификатора; 12 – расходный бункер регулятора схватывания; 13 – вальцы для измельчения; 14 – затворы; 15 – весовой дозатор; 16 – мельница; 17 – пневмотранспорт; 18 – расходный бункер минеральной добавки; 19 – расходный бункер шлакощелочного вяжущего; 20 – расходный бункер микрокремнезема; 21 – приемное устройство; 22 – шнек; 23 – дозатор весовой и шнек; 24 – воронка поворотная; 25 – упаковочная машина; 26 – смеситель; 27 – склады силосного типа; 28 – пневморазгрузатель

Технология получения геополимерных материалов

Производство геополимерных материалов строительного назначения – одно из наиболее перспективных направлений развития энерго- и ресурсосберегающих технологий.

На первых стадиях развития геополимеров для их получения на базе природного алюмосиликатного сырья предусматривались предварительное измельчение сырья до удельной поверхности $300...320 \text{ м}^2/\text{кг}$ и последующий обжиг при температуре $700...750 \text{ }^\circ\text{C}$. После этого полученное вяжущее перемешивалось с заранее приготовленным щелочным раствором, затем производится приготовление бетонной смеси и формование изделий. В качестве природного алюмосиликатного сырья используются каолины или полевошпатовые горные породы (рис.4.9).

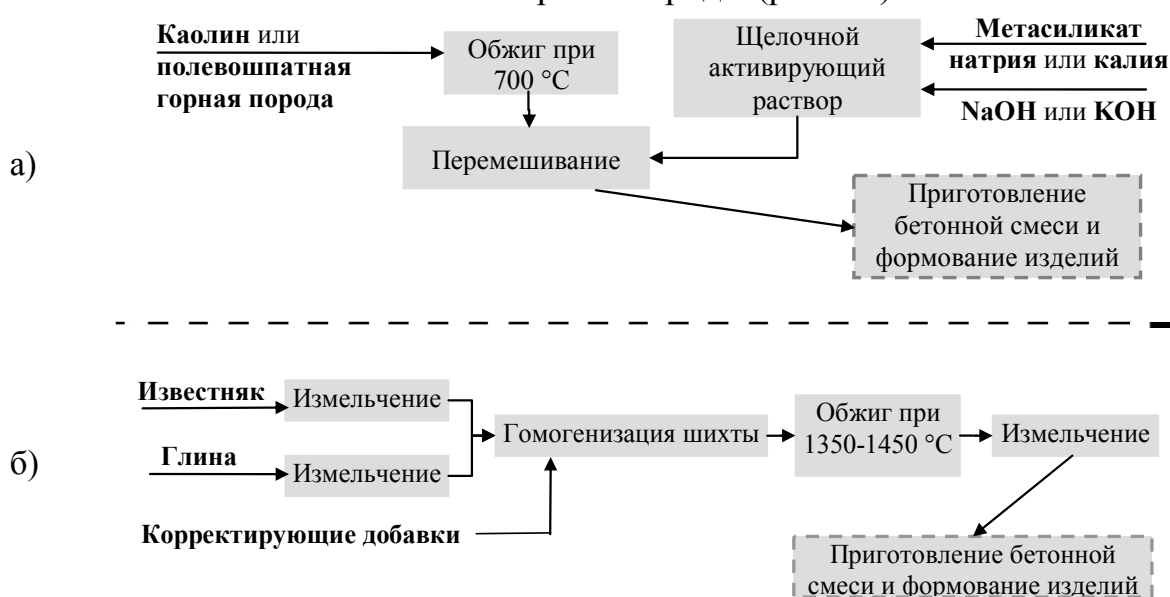


Рис.4.9. Схемы получения различных вяжущих: геополимерного на альфа-этапах развития технологии (а) и портландцемента (б)

В связи с тем, что геополимерные смеси на основе метакеолина получают очень жесткими и сухими, для их однородного перемешивания используются бетоносмесители принудительного действия, на процесс перемешивания смесей затрачивается значительное время. В результате получается однородная, равномерно разогретая смесь, которая отличается хорошей удобоукладываемостью и небольшой вязкостью. Согласно ряду исследований, проведенных Jaarsveld [186], Swanepoel и Strydom [215], в основе технологии получения геополимерного вяжущего лежат следующие операции: смешивание исходных компонентов вяжущего в сухом виде, добавление щелочного компонента и повторное перемешивание.

Такая процедура приготовления применима для геополимеров на основе зол-уноса, шлака и метакеолина. Для получения геополимерных вяжущих по способу, предложенному в [134], необходимо сначала ввести в метакеолин раствор гидроксида калия и перемешивать смесь в течение

10 минут, после этого к полученной смеси добавить шлак и перемешать ее еще раз в течение 5 минут.

Из полученной формовочной смеси методом виброуплотнения изготавливаются изделия, которые в течение нескольких часов выдерживаются при комнатной температуре. После предварительной выдержки они помещаются в пропарочную камеру для твердения. Твердение проходит при температуре изотермии 90 °С в течение 24 часов.

Общий вид схемы получения геополимерного вяжущего представлен на рис. 4.10.

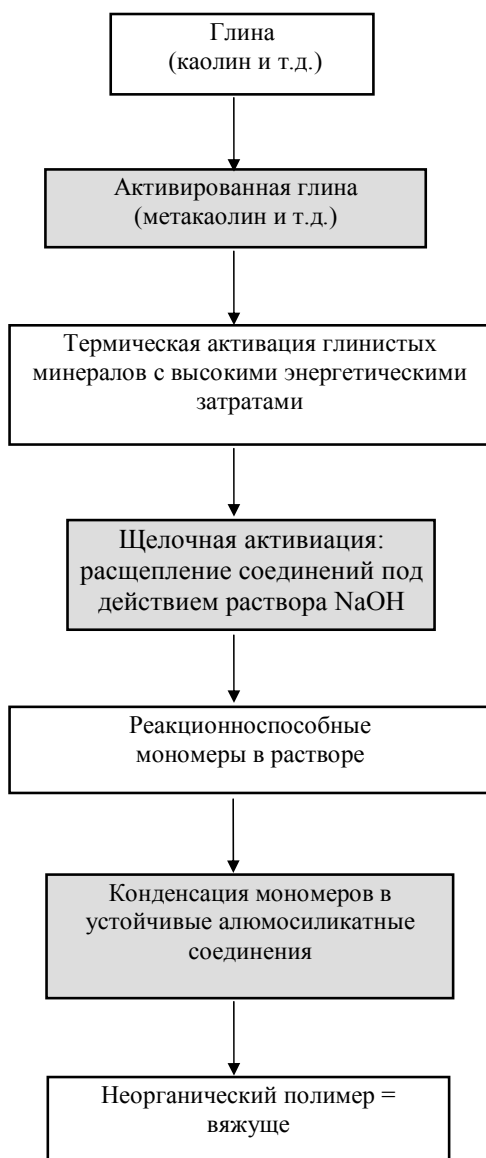


Рис. 4.10. Схема получения неорганического полимерного вяжущего

Схемой получения геополимерного вяжущего предусмотрены:

1. Тепловая активация – обжиг минералов глины, способствующий высокоэнергетическим преобразованиям (получение метакаолина и т.д.).

2. Щелочная активация глинистых минералов.

3. Расщепление глинистых минералов раствором NaOH.

4. Разрушение мономеров в растворе.

5. Уплотнение мономеров в устойчивые соединения.

6. Получение неорганического полимерного вяжущего.

В технологию изготовления бетонов учеными Куртинского университета (Австралия) [183, 184] включены следующие операции: крупный заполнитель размером 7 и 14 мм и мелкий заполнитель-песок перемешивались в сухом виде в бетоносмесителе вместимостью 80 литров. Затем в бетоносмеситель добавлялась зола-унос, и все снова перемешивалось в течение 3 минут. После этого в бетоносмеситель вливался заранее приготовленный раствор силиката натрия и гидроксида натрия, суперпластификатор и вода. В качестве суперпластификатора использовался сульфат нафталиновый. После тщательного перемешивания в течение 4 минут бетонная смесь выгружалась и укладывалась в форму. Для получения однородного по составу бетона смесь укладывалась с помощью вибрирующих приспособлений. В течение

первых 3 суток образцы хранились в формах, накрытых полиэтиленовой пленкой, при комнатной температуре. Затем образцы направлялись для твердения в пропарочную камеру, в которой в течение 24 часов поддерживалась температура 60 °С. После пропарочной камеры образцы хранились в течение 24 часов на воздухе в лаборатории, а затем извлекались из форм. Из пластичных и жестких смесей были изготовлены железобетонные колонны и шпалы с прочностью от 37 до 76 МПа. Типичные размеры колонн 175×175×1500 мм, а размеры шпал 200×300×3300 мм. Растяжение при испытании колонн и шпал соответствовало требованиям австралийского стандарта на бетонные конструкции AS 3600 (2005) и составляло от 0,64 до 2 %. Величина усадочных деформаций – 1,35 мм/м. Образцы из такого бетона стойки к воздействию сульфатов и кислот, для приготовления геополимеров использовали низкокальциевую золу-унос.

Как было установлено [205], зола-унос с высоким содержанием оксида кальция затрудняет протекание реакций полимеризации, ухудшает удобоукладываемость смеси и микроструктурные характеристики.

Исследование пригодности различных типов зол-уноса для изготовления геополимеров рассматривалось в [192]. В ходе анализа экспериментальных данных авторы установили, что оптимальными свойствами обладает вяжущее, полученное на основе низкокальциевой золы-уноса. В химическом составе такой золы-уноса было 5 % необожженного материала, 10 % Fe₂O₃, от 40...50 до 80...90 % реактивного кварца с размером частиц менее 45 мкм и несколько процентов оксида кальция.

Многие исследователи геополимеров рекомендуют расход вяжущего в бетоне в пределах 20...25 %, а долю заполнителя – 80...75 %.

Palomo и др. [191, 195] уточняют, что содержание геополимерного вяжущего на основе низкокальциевой золы-уноса в бетоне может составлять от 25 до 30 % при молярном отношении Si/Al=1,81 и отношении основных оксидов SiO₂/K₂O или SiO₂/Na₂O в растворе активизатора, равном 0,63...1,23.

Xu H. и J. S. J. van Deventer [219] установили, что для протекания геополимерных реакций содержание геополимерного вяжущего должно быть не менее 33 %. В соответствии с их мнением, непосредственно после смешивания щелочного раствора с алюмосиликатным порошком образуется гель поликремниевой кислоты, который служит связующим материалом в геополимерах.

Согласно данным, полученным Jaarsveld и др., при изготовлении бетонов с использованием композиционного геополимерного вяжущего на основе золы-уноса и метаксаолина содержание вяжущего в составе бетона может достигать 39 % [185].

Технология получения минерально-щелочного вяжущего и бетона

Технология производства бетонных изделий на минерально-щелочном вяжущем состоит из двух этапов: на первом этапе осуществляется измельчение компонентов минерально-сырьевой смеси, на втором – смешивание измельченных компонентов вяжущего с активирующим раствором и заполнителем. Технологическая схема производства бетона на основе такого вяжущего приведена на рис. 4.11.

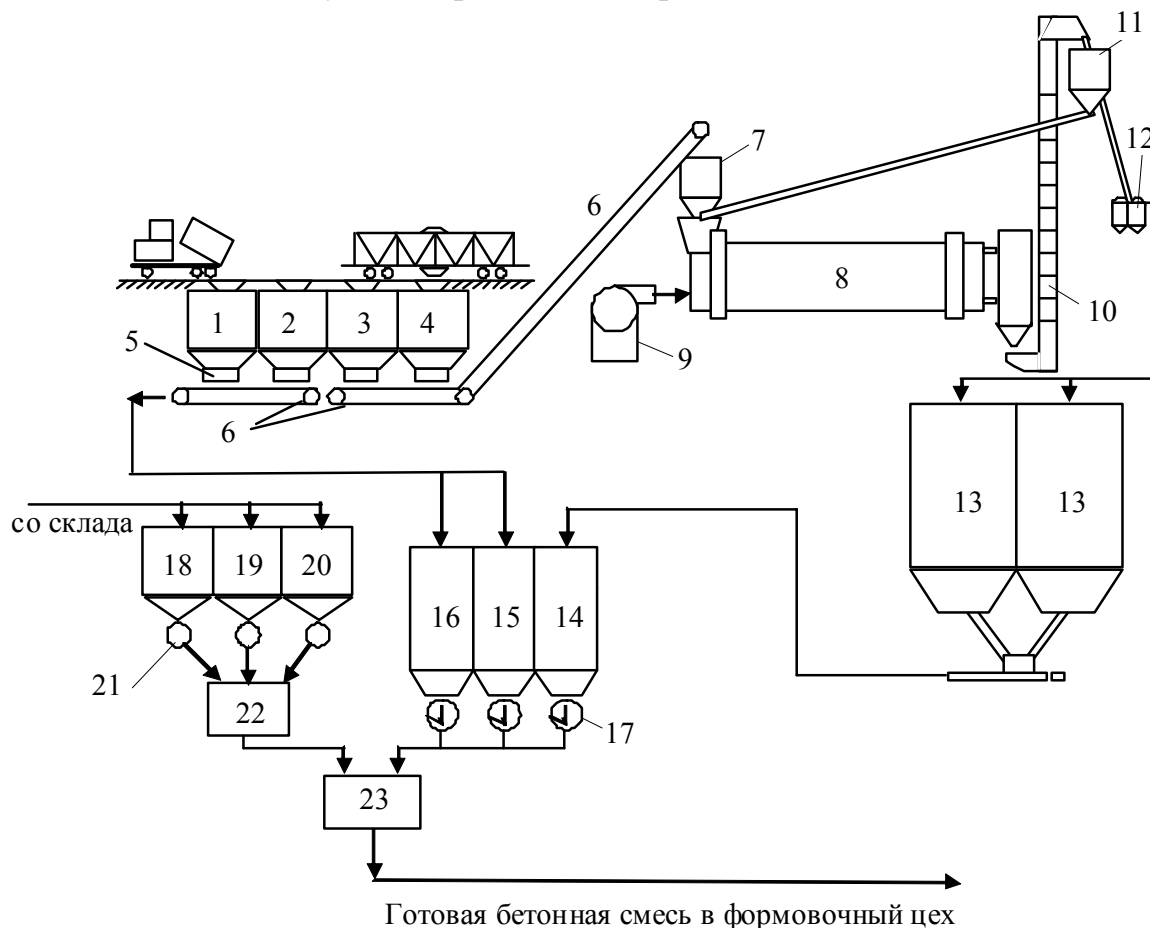


Рис. 4.11. Технологическая схема производства бетона на основе минерально-щелочного вяжущего:

- 1, 2, 3, 4 – приемные бункера гранитного щебня, отсеков камнедробления и шлака, соответственно; 5 – дозаторы, 6 – ленточный конвейер; 7 – расходный бункер над мельницей; 8 – шаровая мельница замкнутого цикла; 9 – топка; 10 – элеватор; 11 – центробежный сепаратор; 12 – пневмокамерный насос; 13 – силосы измельченного минерально-шлакового порошка; 14, 15, 16 – расходные бункера вяжущего, мелкого и крупного заполнителя; 17 – дозаторы сухих компонентов состава бетона; 18, 19, 20 – расходные бункера жидкого стекла, раствора щелочи и воды; 21 – дозаторы компонентов растворов и воды; 22 – смеситель компонентов активатора; 23 – бетоносмеситель

В качестве основного компонента минерально-щелочного вяжущего применяются измельченные горные породы магматического происхождения. Для снижения затрат на поиск, разведку и разработку этих полезных ископаемых необходимо использовать огромные запасы добычи и

переработки этих пород. Только при дроблении щебня ежегодно образуется несколько миллионов тонн дисперсных отходов, которые практически не используются и накапливаются в отвалах. За многие годы добычи щебня вблизи карьеров скопились десятки миллионов тонн отходов дробления. Применение этих отходов в производстве минерально-щелочных вяжущих не только обеспечит предприятия дешевым сырьем, но и позволит решить одну из экологических проблем, связанных с добычей полезных ископаемых.

Другим источником сырья для минерально-щелочного вяжущего являются отходы обогащения руд – хвосты. Эти материалы также находятся в измельченном состоянии, что позволяет значительно сократить расходы энергии на их помол. Объемы накопившихся хвостов составляют сотни миллионов тонн.

Кроме горных пород в состав безобжигового вяжущего входит доменный гранулированный шлак в количестве 10...25 % от массы вяжущего. Добавка шлака является важным компонентом вяжущего, так как она обеспечивает повышение прочности; кроме того, вяжущее без этой добавки твердеет только в условиях тепловой обработки. Но самое главное – введение в состав смеси шлаков позволяет получить водостойкое вяжущее. Без добавки шлака коэффициент размягчения находится в интервале от 0,1 до 0,5, в зависимости от горной породы, а при введении его в оптимальном количестве вяжущее после продолжительного насыщения водой не теряет прочность.

Для снижения транспортных затрат при выборе места размещения производства минерально-щелочного вяжущего необходимо учитывать расстояние до предприятий по добыче щебня или обогащения руды, металлургических комбинатов – поставщиков шлаков – и потребителей вяжущих и бетонных изделий на их основе.

В качестве активатора твердения минерально-щелочного вяжущего используется натриевое жидкое стекло с силикатным модулем 1,3...1,6. Жидкое стекло с таким низким модулем получают из товарного стекла с модулем 2,2...3 путем введения в его состав необходимого количества NaOH. Расход активатора в пересчете на сухое вещество составляет 10...13 %.

Твердые компоненты вяжущего и бетона поступают на предприятие по производству минерально-щелочного вяжущего и бетона автомобильным (обычно это песок) и железнодорожным (крупный заполнитель, отсебкамнедробления, шлак) транспортом и выгружаются в соответствующие приемные бункера 1-4 (см. рис. 4.11).

Гранулированный доменный шлак и отходы добычи гранита, находящиеся на складе в бункерах 3, 4, дозируются 5 и подаются ленточным конвейером 6 в расходный бункер 7 шаровой мельницы 8. После измельчения в шаровой мельнице одновременного помола и сушки топочными

газами из подтопка 9 сырьевые компоненты поступают в элеватор 10, подающий порошок в центробежный сепаратор 11. Тонкие частицы транспортируются пневмокамерным насосом 12 в силосы 13, грубые частицы возвращаются на домол. Тонкоизмельченный минерально-шлаковый порошок из силосов транспортируется пневмовинтовым насосом в расходный бункер 14 бетоносмесительного узла, в котором также размещаются расходные бункера песка 15 и щебня 16. Находящиеся в расходных бункерах 18, 19, 20 жидкое стекло, щелочь и вода дозируются дозатором 21, подаются в смеситель активатора 22, где они перемешиваются. Приготовленный активатор поступает в бетоносмеситель 23, в который сначала подается минерально-шлаковый порошок из расходного бункера 14, отвешенный дозатором 17, а затем из расходных бункеров 15, 16 поступает мелкий и крупный заполнитель. Готовая бетонная смесь направляется в бетоносмесительный цех или отгружается стороннему потребителю.

4.3. Сравнительная оценка ресурсосберегающей эффективности технологий

В настоящее время на карьерах нерудной промышленности России накопились колоссальные объемы отсевов камнедробления. На каждую тонну кондиционного щебня приходится 0,23...0,28 т отсевов камнедробления фракции 0-5 мм. Доля потребления их в производстве строительных материалов ничтожно мала. Использование отходов на рекультивацию также незначительно.

Экологическую эффективность материалов, полученных с использованием минерально-щелочного вяжущего, по сравнению с материалами на основе портландцемента подтверждают также данные (табл. 4.1) по расходу энергии, потребляющейся на их изготовление.

Т а б л и ц а 4.1

Расход энергетических затрат при производстве 1 тонны минерально-щелочного вяжущего марки 500

Технологические операции	Расход сырья на 1 тонну вяжущего		Потребность в энергии		
	Сырье	Потребность, т	кВт·ч/т	кВт·ч	ГДж
Помол в шаровой мельнице	Гранит	0,621	59,4	36,9	0,13
	Шлак	0,196	104,9	20,6	0,07
Получение активатора	Жидкое стекло	0,163	1785,2	291	1,05
	NaOH	0,02	2850,1	57	0,21
	Σ	1	4799,6	405,5	1,46

Статьи расхода энергии на получение жидкого стекла, гидроксида натрия, измельчение шлака и гранита принимаются из литературных источников.

Согласно данным, приведенным в табл. 4.3, на производство 1 тонны минерально-щелочного вяжущего затрачивается 405 кВт·ч энергии, при этом более половины этих затрат приходится на приготовление жидкого стекла.

При выработке 1 кВт·ч электроэнергии в окружающую среду выбрасывается примерно 0,61 кг углекислого газа. Значит, при производстве 1 тонны минерально-щелочного вяжущего в атмосферу выделяется $405,5 \times 0,61 = 247,4$ кг, или 0,247 т CO_2 , что сопоставимо с количеством углекислого газа, образующегося при производстве геополимерного цемента, и приблизительно в 3-4 раза меньше, чем при получении портландцемента.

В центральной части России основным поставщиком щебня для строительства является ОАО «Павловскгранит» (Воронежская область), которое ежегодно производит порядка 15 млн т горных пород. При добыче и переработке щебня примерно четвертая часть идет в отходы. Результаты наших исследований убедительно доказали, что магматические горные породы, а также отходы их добычи могут использоваться для получения минерально-щелочных вяжущих.

По существующим нормативным документам (Инструктивно-методические указания по взиманию платы за загрязнение окружающей природной среды в ред. Приказа Госкомэкологии РФ от 15.02.2000, №77), размеры платы за размещение отходов в пределах установленных природопользователю лимитов определяются путем умножения количества отходов на коэффициенты ставок, учитывающих класс опасности отхода, уровень инфляции и уровень экологичности региона. Размер платы за размещение отходов рассчитывается по формуле

$$P_{\text{отх}} = K_{\text{экол}} \times M_{\text{факт}} \times N_{\text{баз}} \times K_{\text{инф}} \times K_{\text{пл}},$$

где $P_{\text{отх}}$ – размер платы за отход (руб.);

$K_{\text{экол}}$ – коэффициент экологической ситуации в области; $K_{\text{экол}}=2$ (Постановление Совета Министров РСФСР от 9.01.1991, №13), принят для Центрального района, в котором находится Воронежская область;

$M_{\text{факт}}$ – фактическое количество размещенного отхода, принимаем $M_{\text{факт}}=1000$ т;

$K_{\text{инф}}$ – коэффициент инфляции в зависимости от класса опасности отходов, $K_{\text{инф}}=1,46$ руб. (в ценах 2010 года) для отходов добычи нерудных полезных ископаемых 5-го класса опасности;

$K_{\text{пл}}$ – коэффициент платы за размещение отходов, принимаем $K_{\text{пл}} = 1$, так как отходы вывозятся на свалку или складываются;

$N_{\text{баз}}$ – базовый норматив платы за 1 тонну (кубометр) отходов 5-го класса опасности, принимаем $N_{\text{баз}}=8$ руб./тонн, так как отходы относятся к 5-му классу опасности.

Тогда размер платы за размещение на территории Воронежской области отходов, образующихся при добыче и переработке щебня, составит:

$$P_{\text{отх}} = 2 \cdot 1000 \cdot 8 \cdot 1,46 \cdot 1 = 23360 \text{ руб./1000 тонн отходов.}$$

Вовлечение в хозяйственный оборот многотоннажных отходов горных пород для получения минерально-щелочных вяжущих позволит карьерам и горно-обогатительным комбинатам сократить площади, занятые отвалами, или вовсе отказаться от размещения отходов и тем самым существенно снизить издержки производства.

Сопоставление энергетических затрат показывает, что для получения геополлимерных вяжущих требуется затратить в два раза меньше энергии (рис. 4.12). Наибольшая доля энергетических затрат при производстве геополлимеров приходится на получение активатора твердения, в состав которого входит метасиликат натрия или калия (растворимое стекло). Этот компонент вяжущего получают на специализированных предприятиях в процессе высокотемпературной варки. Получение метасиликата непосредственно не входит в технологию производства геополлимерного вяжущего, но, в связи с тем что этот процесс является энергоемким, в расчетах энергозатраты на получение метасиликатов щелочных металлов учитываются.

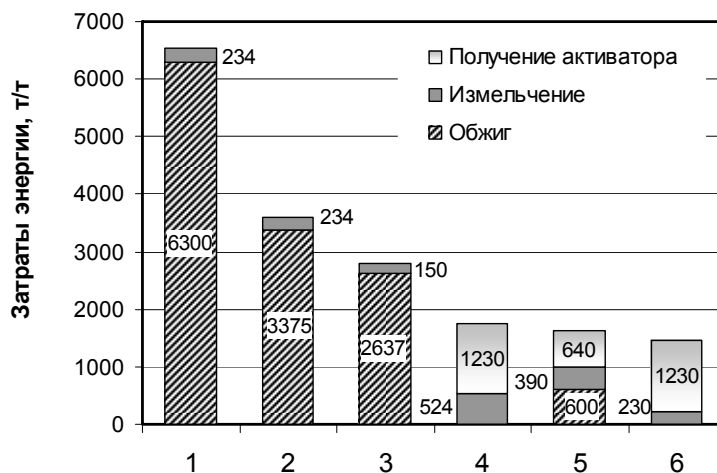
Замещение портландцемента геополлимерными вяжущими позволяет получить ресурсосберегающий эффект за счет замены карбонатного сырья, которое при обжиге теряет почти половину своей массы за счет выделения углекислого газа (рис. 4.12, б). С учетом этого ресурсозатраты при получении 1 тонны геополлимерного вяжущего составляют примерно 1,1 тонны, что в 1,7 раза меньше, чем при производстве портландцемента.

Технология получения геополлимерных материалов относится к «зеленым технологиям». При производстве геополлимерных вяжущих выбросы углекислого газа в атмосферу в 3...4,5 раза ниже, чем при производстве портландцемента (рис. 4.12, в).

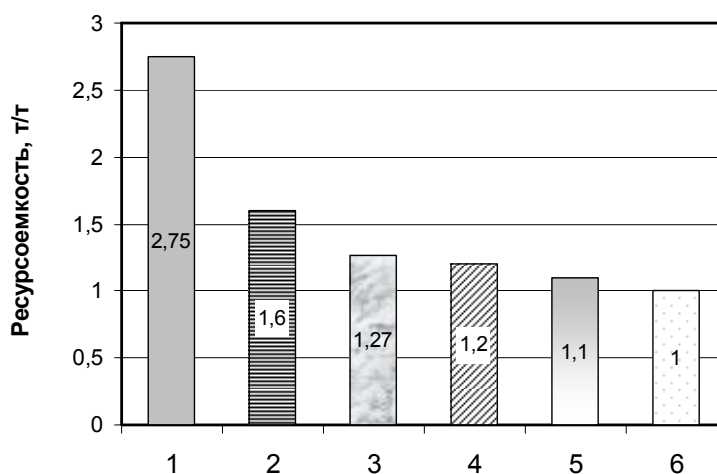
Экономическая эффективность производства строительных материалов на минерально-щелочном вяжущем

Строительство нуждается в относительно дешевых и в то же время качественных и долговечных материалах. Промышленность строительных материалов является отраслью, для которой вопросы ресурсо- и энергосбережения особенно актуальны. Доля затрат на сырье и энергию в себестоимости готовой продукции составляет 30...40 %. Особенно велики затраты на каждую дополнительно произведенную тонну сырья. В этих условиях привлечение в качестве сырья для производства строительных материалов многотоннажных промышленных отходов может принести значительный экономический эффект.

а)



б)



в)

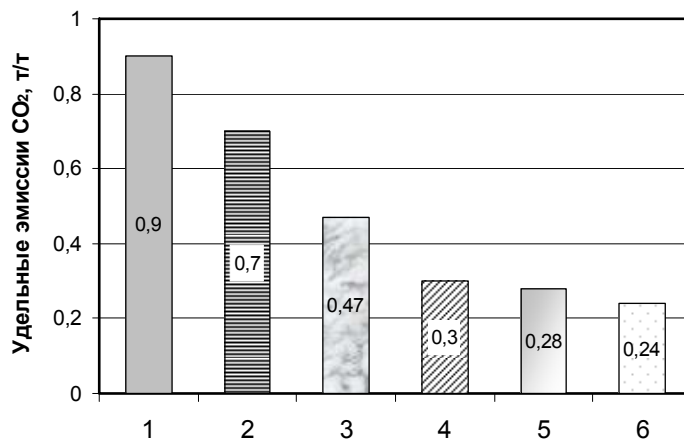


Рис. 4.12. Затраты энергии (а) и сырья (б), а также эмиссия углекислого газа (в) при получении различных видов строительных материалов: 1 – портландцемент (мокрый способ); 2 – портландцемент (сухой способ); 3 – кирпич; 4 – шлакощелочное вяжущее; 5 – геополимерное вяжущее, полученное по традиционной технологии; 6 – минерально-щелочное геополимерное вяжущее

На предприятиях, занимающихся добычей щебня, ежегодно образуется несколько миллионов тонн отходов в виде отсевов дробления, использо-

вание которых в строительстве весьма ограничено. На ведущем предприятии по добыче и переработке щебня России ОАО «Павловск-Гранит» получает развитие направление глубокой переработки отсева дробления щебня, заключающейся в его сепарации на фракции за счет промывки отсева в спиральном классификаторе и удалении пылевидной части – пульпы [74]. Частично востребованными в дорожном строительстве и при изготовлении мелкозернистых бетонов являются фракции 0,2...5 мм, количество которых при сепарации составляет около 80 % [73]. Невостребованные дисперсные фракции 5...200 мкм и менее, по нашему мнению, могут найти рациональное применение при изготовлении геополимерного вяжущего. Стоимость преобразования отходов добычи щебня в дисперсный продукт небольшая, и может быть еще более уменьшена при использовании нанофракций (рис. 4.13).

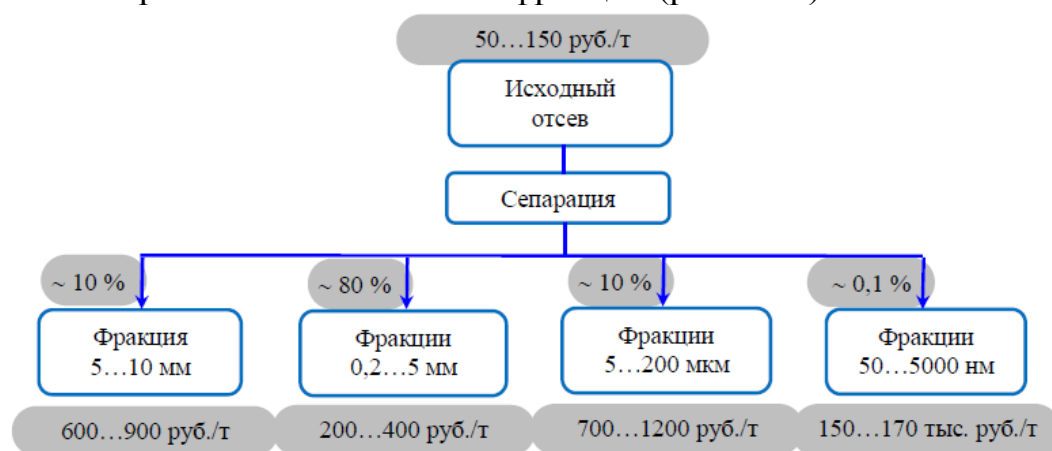


Рис. 4.13. Стоимостная оценка продуктов глубокой переработки отсева дробления гранитного щебня, по данным И.А. Макеева [73]

Экономический эффект, получаемый от утилизации отходов в производстве строительных материалов, складывается из многих факторов. Наиболее значимым из них является стоимость сырьевых материалов.

Минерально-щелочное вяжущее изготавливается на основе отходов производства; поэтому эффективность производства на его основе строительных материалов обуславливается двумя факторами: стоимостью материала и платой за утилизацию отходов.

Замена цемента на минерально-щелочное вяжущее не приводит к значительным изменениям технологии производства железобетонных конструкций; поэтому основной экономический эффект может быть получен за счёт снижения стоимости вяжущего. Далее приведены расчет стоимости минерально-щелочного вяжущего и калькуляция расчета стоимости бетона на основе минерально-щелочного вяжущего (табл. 4.2) в сравнении с калькуляцией стоимости бетона на основе портландцемента (табл. 4.3).

Фонд заработной платы складывается из основной заработной платы, дополнительной заработной платы, отчислений на социальное страхование. Основная заработная плата включает тарифную часть заработной пла-

ты и доплаты. Дополнительная заработная плата составляет 10 % от основной заработной платы. Отчисления на социальное страхование равняются 26 % от суммы основной и дополнительной заработной платы.

Т а б л и ц а 4.2

Калькуляция полной себестоимости 1 м³ бетона В30
на основе минерально-щелочного вяжущего

№ п/п	Наименование компонентов	Единица измерения	Цена за единицу измерения	Норма расхода, кг	Затраты на 1 м ³
<i>Вяжущее</i>					
	Отход добычи гранита	т	320*	0,621*	401,3*
	Шлак	т	400	0,196	191,3
	Жидкое стекло	т	10000	0,163	1630,0
	NaOH	т	22000	0,02	440,0
	Σ				2662,6
<i>Бетон</i>					
1	Щебень гранитный	м ³	1700	1166	1321,5
	Песок сурский	м ³	400	672	179,2
	Гранит молотый	т	646,4	311	201,0
	Шлак молотый	т	672	98	65,9
	ЖС	т	10000	78	780
	NaOH	т	22000	15,7	345,4
	Вода	м ³	24	100	2,4
	Итого				
2	Электроэнергия	кВт·ч	4,8	20	96
3	Основная заработная плата	руб.			445,5
4	Дополнительная заработная плата (10 % от п.3)	руб.			44,55
5	Социальное страхование (26 % от (п.3+п.4))	руб.			127,4
6	Затраты на содержание и эксплуатацию оборудования (70 % от п.3)	руб.			311,9
7	Цеховые расходы (60 % от п.3)	руб.			267,3
8	Общезаводские расходы (80 % от п.3)	руб.			356,4
9	Прочие расходы (1,2 % от Σп.1+...+п.8)	руб.			54,5
10	Итого заводская себестоимость (Σп.1+...+п.9)	руб.			4598,9
11	Внепроизводственные расходы 1,5 %	руб.			69,0
12	Полная себестоимость (п.10+п.11)	руб.			4667,9

* Расход компонентов и их стоимость на 1 тонну вяжущего.

Расчет заработной платы на изготовление 1 м³ бетона:

$$T_{\phi} = 95,19 \cdot 2,6 = 247,5 \text{ руб./м}^3,$$

$$D_{\text{опл}} = 247,5 \cdot 0,8 = 198 \text{ руб./м}^3,$$

$$\text{Осн ЗП} = 247,5 + 198 = 445,5 \text{ руб./м}^3,$$

$$\text{Доп ЗП} = 445,5 \cdot 0,1 = 44,55 \text{ руб./м}^3,$$

$$\text{Соцстрах} = (445,5 + 44,55) \cdot 0,26 = 127,4 \text{ руб./м}^3.$$

Калькуляция себестоимости бетонов класса В 30 на основе портландцемента и минерально-щелочного вяжущего приведена в табл. 4.3.

Т а б л и ц а 4.3

Калькуляция полной себестоимости 1 м³ бетона В30
на основе ПЦ по ОНТП 07–85

№ п/п	Наименование расходов	Единица измерения	Цена за единицу измерения	Норма расхода, кг	Затраты на 1 м ³
1	Щебень гранитный	м ³	1700	1350	1530
	Песок сурский	м ³	400	675	180
	Цемент М500	т	4200	400	1680
	Вода	м ³	24	200	4,8
	Итого				
2	Электроэнергия	кВт·ч	4,8	20	96
3	Основная заработная плата	руб.			445,5
4	Дополнительная заработная плата (10 % от п.3)	руб.			44,6
5	Социальное страхование (26 % от (п.3+п.4))	руб.			127,4
6	Затраты на содержание и эксплуатацию оборудования (70 % от п.3)	руб.			311,6
7	Цеховые расходы (60 % от п.3)	руб.			267,3
8	Общезаводские расходы (80 % от п.3)	руб.			356,4
9	Прочие расходы (1,2 % от Σп.1+...+п.8)	руб.			60,5
10	Итого заводская себестоимость (Σп.1+...+п.9)	руб.			5104,3
11	Внепроизводственные расходы 1,5 %	руб.			76,6
12	Полная себестоимость (п.10+п.11)	руб.			5180,9

Экономическая эффективность производства бетона на основе минерально-щелочного вяжущего по сравнению с бетоном на основе портландцемента рассчитывается по формуле

$$\mathcal{E} = C_1 - C_2,$$

где \mathcal{E} – эффективность;

C_1 – себестоимость портландцементного бетона;

C_2 – стоимость бетона на минерально-щелочном вяжущем.

Таким образом, себестоимость 1 м³ бетона на основе минерально-щелочного вяжущего по сравнению с бетоном на портландцементе уменьшилась на 512 руб., т.е. на 10 %. Себестоимость бетона на основе минерально-щелочного вяжущего может быть существенно понижена, если изготавливать бетон из отсевов камнедробления фракции 0-10 мм. В этом случае исключается потребление фракционированного щебня. В целом снижение себестоимости бетонов классов В20, В30 составляет 8–12 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты многочисленных исследований геополимерных вяжущих свидетельствуют о том, что технология и свойства этих материалов имеют принципиальные отличия от технологии и свойств портландцемента. Несмотря на большой объем имеющихся данных о структурообразовании и эксплуатационном поведении геополимеров, сегодня нельзя говорить о создании научно-практических принципов технологии использования этих материалов. Формулировка этих принципов позволит создать оптимизированные технологические комплексы производства геополимерных материалов и достоверно прогнозировать изменение их характеристик в различных условиях эксплуатации.

По многим характеристикам геополимеры превосходят традиционные материалы. Совершенствование технологии геополимерных материалов на основе промышленных отходов и широкое внедрение этих технологий в практику позволят решить несколько научно-технических задач:

- ✓ во-первых, получить строительный материал с более высокими технико-строительными характеристиками, в частности повышенной долговечностью;
- ✓ во-вторых, снизить потребность строительной индустрии в природных сырьевых материалах;
- ✓ в-третьих, решить проблему складирования и рационального использования многотоннажных промышленных отходов;
- ✓ в-четвертых, значительно снизить энергоемкость производства вяжущих за счет исключения операции обжига;
- ✓ в-пятых, уменьшить себестоимость производства строительных материалов за счет использования более дешевого сырья.

Кроме того, замещение в строительной индустрии портландцемента на геополимерные вяжущие позволит значительно сократить количество выбросов углекислого газа в атмосферу.

Несмотря на очевидные преимущества, геополимерные материалы пока не находят практического применения в строительстве. Это связано с нестабильностью состава сырьевых материалов на основе промышленных отходов, отсутствием нормативных документов, регламентирующих производство и использование новых материалов, отсутствием методик прогнозирования их долговечности. Для решения этих проблем необходимо не только проведение дальнейших исследований геополимерных материалов, но и получение сведений об эффективности их технологий и эксплуатационном поведении в процессе опытно-промышленного применения в условиях реальной эксплуатации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Адсорбционно-активные материалы для промышленной экологии [Текст] / А.П. Зосин [и др.]. – Апатиты, 1991. – 112 с.
2. Кирилишин, В.П. Силикатный бетон [Текст] / В.П. Кирилишин. – Киев: Будівельник, 1975.
3. Ахвердиева, Т.А. Безобжиговые щелочно-минеральные вяжущие и бетоны на основе Джабраильского вулканического пепла [Текст] / Т.А. Ахвердиева // Естественные и технические науки. – 2009. – № 2. – С. 417–422.
4. Ахвердиева, Т.А. Исследование процессов твердения и структурообразования щелочно-минеральных вяжущих и бетонов [Текст] / Т.А. Ахвердиева // Естественные и технические науки. – 2010. – № 1. – С. 369–377.
5. Бутт, Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов [Текст]: учебник для вузов / Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев. – М.: Высш. школа, 1980. – 472 с.
6. Баженов, Ю.М. Технология бетона [Текст] / Ю.М. Баженов. – М.: Изд-во. АСВ. 2011. – 528 с.
7. Ватин, Н.И. Применение зол и золошлаковых отходов в строительстве [Текст] / Н.И. Ватин, Д.В. Петросов, А.И. Калачев, П. Лахтинен // Инженерно-строительный журнал. – 2011. – № 4. – С. 16-21.
8. Викторова, О.Л. Карбонатношлаковые композиционные строительные материалы [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / О.Л. Викторова – Пенза, 1998. – 22 с.
9. Волженский, А.В. Применение зол и топливных шлаков в производстве строительных материалов [Текст] / А.В. Волженский, И.А. Иванов, Б.Н. Виноградов. – М.: Стройиздат, 1984. – 247 с.
10. Глиношлаковые строительные материалы [Текст] / В.И. Калашников [и др.]. – Пенза: ПГАСА, 2000. – 208 с.
11. Глуховский, В.Д. Грунтосиликаты [Текст] / В.Д. Глуховский. – Киев: Госстройиздат, 1959. – 127 с.
12. Глуховский, В.Д. Вяжущие композиционные материалы контактного твердения [Текст] / В.Д. Глуховский, Р.Ф. Рунова, С.Е. Максумов. – Киев: Вища школа, 1991. – 243 с.
13. Глуховский, В.Д. Шлакощелочные цементы и бетоны [Текст] / В.Д. Глуховский, В.А. Пахомов. – Киев: Будівельник, 1978. – 184 с.
14. Гончар, В.П. Износотермостойкие композиционные материалы на основе щелочных алюмосиликатных вяжущих [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / В.П. Гончар. – Киев, 2000. – 20 с.
15. Дворкин, Л.И. Строительные материалы из отходов промышленности [Текст] / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин. – Ростов н/Дону: Феникс, 2007. – 368 с.
16. Ерошкина, Н.А. Повышение водостойкости и прочности вяжущих на основе магматических горных пород [Текст] / Н.А. Ерошкина, В.И. Калашников, М.О. Коровкин // Новые энерго- и ресурсосберегающие, наукоемкие технологии в производстве строительных материалов: материалы Междунар. науч.-техн. конф. – Пенза: Приволжский Дом знаний, 2006. – С. 49–54.

17. Ерошкина, Н.А. Исследование вяжущих, полученных при щелочной активизации магматических горных пород [Текст] / Н.А. Ерошкина // Строительство и реконструкция. – 2011. – №1 (33). – С. 61–64.

18. Ерошкина, Н.А. Вяжущее, полученное из магматических горных пород с добавкой шлака, и бетон на его основе [Текст] / Н.А. Ерошкина, В.И. Калашников, М.О. Коровкин // Региональная архитектура и строительство. – 2011. – №2. – С.62–65.

19. Ерошкина, Н.А. Влияние режимов тепловой обработки на некоторые свойства вяжущих на основе изверженных горных пород [Текст] / Н.А. Ерошкина, В.И. Калашников, М.О. Коровкин, В.Я. Кудашов // Наука и инновации в строительстве. Т. 1. Современные проблемы строительного материаловедения и технологии: материалы Междунар. конгресса. – Воронеж, 2008. – С.153–157.

20. Ерошкина, Н.А. Зависимость свойств минерально-щелочных вяжущих от состава магматических горных пород [Текст] / Н.А. Ерошкина, В.И. Калашников, А.П. Соломатин, М.О. Коровкин // Социально-экономические и экологические проблемы горной промышленности строительства и энергетики: материалы V Междунар. конф. – Тула, 2009. – С. 147–150.

21. Ерошкина, Н.А. Исследование деформационно-прочностных свойств бетона на основе минерально-щелочного вяжущего [Текст] / Н.А. Ерошкина, М.О. Коровкин // Вестник МГСУ. – 2011. – Т 2, № 2. – С. 314–319.

22. Ерошкина Н.А. Исследование бетона на минерально-щелочном вяжущем [Текст] / Н.А. Ерошкина, М.О. Коровкин, А.П. Соломатин, И.М. Журавлев // Новые энерго- и ресурсосберегающие наукоемкие технологии в производстве строительных материалов: материалы Междунар. науч.-техн. конф. – Пенза: Приволжский Дом знаний, 2008. – С.44–47.

23. Ерошкина, Н.А. Влияние минерального состава магматических горных пород на активность геополимерного вяжущего [Текст] / Н.А. Ерошкина, М.О. Коровкин, С.В. Аксенов // Региональная архитектура и строительство. – 2013. – № 1(15). – С. 80-84.

24. Ерошкина, Н.А. Временной фактор при назначении режимов твердения раствора и мелкозернистого бетона на основе минерально-щелочного вяжущего [Текст] / Н.А. Ерошкина [и др.]. // Проблемы современного строительства: материалы Междунар. науч.-техн. конф. – Пенза: ПГУАС, 2009. – С.212–215.

25. Ерошкина, Н.А. Энерго- и ресурсосберегающий цемент на основе отходов добычи и переработки каменных горных пород [Текст] / Н.А. Ерошкина, М.О.Коровкин, В.И. Калашников // Достижения и проблемы материаловедения и модернизации строительной индустрии: материалы XV Академических чтений РААСН. – Казань, 2010. – Т.1. –С.106–110.

26. Ерошкина, Н.А. Зависимость свойств вяжущего на основе гранита от количества щелочного активизатора [Текст] / Н.А. Ерошкина, М.О. Коровкин, А.А. Краснощеков // Композитные строительные материалы. Теория и практика. – Пенза: Приволжский Дом знаний, 2008. – С.68–71.

27. Ерошкина, Н.А. Перспективность горных пород в качестве сырья для производства геополимеров в зависимости от их генезиса [Текст] / Н.А. Ерошкина, М.О. Коровкин, А.А. Мишанов // Композиционные строительные материа-

лы. Теория и практика: материалы Междунар. науч.-техн. конф. – Пенза: Приволжский Дом знаний, 2007. – С. 92–95.

28. Ерошкина, Н.А. Влияние шлака на свойства геополимерных вяжущих на основе изверженных горных пород [Текст] / Н.А. Ерошкина, М.О. Коровкин, А.П. Соломатин // Новые энерго-и ресурсосберегающие наукоемкие технологии в производстве строительных материалов: сб. науч. тр. Междунар. науч.-техн. конф. – Пенза: Приволжский дом знаний, 2007. – С.77–80.

29. Ерошкина, Н.А. Вяжущие на основе магматических горных пород [Текст] / Н.А. Ерошкина, М.О. Коровкин, А.П. Соломатин // Социально-экономические и экологические проблемы горной промышленности строительства и энергетики: материалы IV Междунар. конф. – Тула, 2008. – С 276–286.

30. Ерошкина, Н.А. Исследование свойств минерально-щелочных вяжущих на основе магматических горных пород [Текст] / Н.А. Ерошкина, М.О. Коровкин, А.П. Соломатин // Наука и инновации в строительстве. Т. 1. Современные проблемы строительного материаловедения и технологии: материалы Междунар. конгресса. – Воронеж, 2008. – С.158–162.

31. Ерошкина, Н.А. Свойства минерально-щелочных вяжущих на основе изверженных горных пород в зависимости от дисперсности компонентов сырья [Текст] / Н.А. Ерошкина, М.О. Коровкин, А.П. Соломатин // Бъдещето проблемите на световната наука. Т. 21: материалы IV Междунар. науч.-практ. конф. – София: Бял ГРАД-БГ, 2011. – С.94–97.

32. Ерошкина, Н.А. Отходы добычи и переработки магматических горных пород в технологии минерально-щелочных вяжущих [Текст] / Н.А. Ерошкина, М.О. Коровкин, А.П. Соломатин, Л.Н. Голикова // Бъдещето проблемите на световната наука. Т. 21: материалы IV Междунар. науч.-практ. конф. – София: Бял ГРАД-БГ, 2011. – С. 98–100.

33. Ерошкина, Н.А. Свойства минерально-щелочных вяжущих, из термически активированных магматических горных пород [Текст] / Н.А. Ерошкина, М.О. Коровкин, А.П. Соломатин, В.Я. Кудашов // Сырьевые ресурсы регионов и производство на их основе строительных материалов: сб. науч. тр. Междунар. науч.-техн. конф. – Пенза: Приволжский Дом знаний, 2008. – С.27–31.

34. Ерошкина, Н.А. Влияние параметров состава минерально-щелочного вяжущего на прочность и усадку бетона [Текст] / Н.А. Ерошкина, М.О. Коровкин // Вестник ВолгГАСУ. Сер.: Стр-во и архит. – 2012. – Вып. 27 (46) – С. 78-83.

35. Ерошкина, Н.А. Водостойкость геополимерных вяжущих с комплексной добавкой [Текст] / Н.А. Ерошкина, А.А. Мишанов // Теория и практика повышения эффективности строительных материалов: сб. науч. тр. I Всерос. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – Пенза: ПГУАС, 2006. – С.88–91.

36. Пат. 2383504 Российская Федерация, С04В7/153. Гидравлическое вяжущее на основе шлака и магматических горных пород [Текст] / Н.А. Ерошкина. – № 2009109557/03; заявл. 16.03.2009; опубл. 10.03.2010, Бюл. № 7.

37. Пат. 2395469 Российская Федерация, С04В7/153, С04В7/345. Минерально-щелочное вяжущее на основе габбро-диабазы [Текст] / Н.А. Ерошкина, В.И. Калашников, М.О. Коровкин. – 2009117013/03; заявл. 04.05.2009; опубл. 27.07.2010, Бюл. № 21.

38. Ерошкина, Н.А. Исследование свойств минерально-щелочных вяжущих при длительном твердении [Текст] / Н.А. Ерошкина, А.П. Соломатин, М.О. Коровкин // Теория и практика повышения эффективности строительных материалов: материалы IV Всерос. конф. студентов, аспирантов и молодых учёных Пенза: ПГУАС, 2009. С. 21–24.

39. Ерошкина, Н.А. Зависимость свойств минерально-щелочного бетона от расхода щелочного активатора и воды [Текст] / Н.А. Ерошкина, Т.Н. Чернова, М.О. Коровкин, В.М. Журавлев // Композиционные строительные материалы. Теория и практика: материалы: Междунар. науч.-техн. конф. – Пенза: Приволжский Дом знаний, 2011. – С. 33–39.

40. Ерошкина, Н.А. Влияние дисперсности и добавки шлака на активность и плотность геополимеров на основе дацита [Текст] / Н.А. Ерошкина, А.П. Соломатин, М.О. Коровкин // Теория и практика повышения эффективности строительных материалов: сб. науч. тр. II Всерос. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – Пенза: ПГУАС, 2007. – С.145-148.

41. Ерошкина, Н.А. Влияние дисперсности компонентов минерально-щелочных вяжущих на их прочностные свойства [Текст] / Н.А. Ерошкина, А.П. Соломатин, М.О. Коровкин, А.А. Краснощеков // Сырьевые ресурсы регионов и производство на их основе строительных материалов: сб. ст. Всерос. НТК. – Пенза: Приволжский дом знаний, 2008. – С.20-23.

42. Ерошкина, Н.А. Влияние термической обработки магматических горных пород на свойства минерально-щелочных вяжущих / Н.А. Ерошкина, А.П. Соломатин, М.О. Коровкин // Теория и практика повышения эффективности строительных материалов: сб. науч. тр. III Всерос. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – Пенза: ПГУАС, 2008. – С.48-51.

43. Ерошкина, Н.А. Вяжущее и бетоны на основе отходов добычи и переработки магматических горных пород [Текст] / Н.А. Ерошкина, А.П. Соломатин, М.О. Коровкин // Прикладные и фундаментальные науки. Студенческая наука – интеллектуальный потенциал XXI века: сб. докл. студ. науч.-техн. конф. – Пенза: ПГУАС, 2009. – С. 63-68.

44. Ерошкина, Н.А. Исследование зависимостей свойств минерально-щелочных вяжущих от их состава [Текст] / Н.А. Ерошкина, А.П. Соломатин, М.О. Коровкин // Теория и практика повышения эффективности строительных материалов: сб. науч. тр. IV Всерос. конф. студентов, аспирантов и молодых учёных.– Пенза: ПГУАС, 2009. – С. 25-29.

45. Ерошкина, Н.А. Мелкозернистые бетоны на минерально-щелочном вяжущем [Текст] / Н.А. Ерошкина, М.О. Коровкин, Т.Н.Чернова // Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе: сб. науч. тр. по материалам Всерос. науч-техн. конф. – Саратов: СГТУ, 2011. – С. 32-35.

46. Ерошкина, Н.А. Минерально-щелочные вяжущие на основе горных пород Пензенской области [Текст] / Н.А. Ерошкина [и др.] // Новые энерго- и ресурсосберегающие наукоемкие технологии в производстве строительных материалов: сб. междунар. науч.-техн. конф. – Пенза, 2011, январь.– С.19-23.

47. Ерошкина, Н.А. Минерально-щелочные вяжущие на основе базальта [Текст] / Н.А. Ерошкина Н.А., В.И. Калашников, Т.Н. Чернова, В.Я. Кудашов // Новые энерго- и ресурсосберегающие наукоемкие технологии в производстве

строительных материалов: сб. ст. МНТК. – Пенза: Приволжский дом знаний, 2011. – С. 3-27.

48. Ерошкина, Н.А. Физико-механические свойства минерально-щелочных вяжущих на основе магматических горных пород и техногенных отходов [Текст] / Н.А. Ерошкина, М.О. Коровкин, А.П. Соломатин, А.А. Краснощеков // Сырьевые ресурсы регионов и производство на их основе строительных материалов: сб. статей всерос. НТК. – Пенза: Приволжский дом знаний, 2008. – С.23-27.

49. Ерошкина, Н.А. Энерго- и ресурсосберегающий цемент и бетоны на его основе [Текст] / Н.А. Ерошкина, Т.Н.Чернова, Чан Хоанг Хай, М.О.Коровкин // Новые достижения по приоритетным направлениям науки и техники: Наука молодых – интеллектуальный потенциал XXI века: сб. докл. междунар. науч.-техн. конф. молодых учёных и исследователей 12–16 апреля 2010 г. – Пенза: ПГУАС, 2010. – С. 82-86.

50. Ерошкина, Н.А. Исследование изверженных горных пород в качестве сырья для получения геополимеров [Текст] / Н.А. Ерошкина // Теория и практика повышения эффективности строительных материалов: сб. науч. тр. II Всерос. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – Пенза: ПГУАС, 2007. – С.140–144.

51. Зосин, А.П. Лабораторные исследования вяжущих материалов для защитных барьеров на основе металлургических шлаков [Текст] / А.П. Зосин [и др.] // Геоэкология. – 2000. – № 3. – С. 224–228.

52. Зосин, А.П. Геоцементный камень на основе магнезиально-железистых шлаков цветной металлургии – устойчивый материал для иммобилизации радиоактивных отходов [Текст] / А.П. Зосин [и др.] // Вестник МГТУ. – 2008. – Т. 11, №3. –С. 506–511.

53. Зосин, А.П. Комплексная переработка отходов медно-никелевой промышленности на строительные и технические материалы [Текст] / А.П. Зосин. – Апатиты, 1988. – 105 с.

54. Зосин, А.П. Геоцементный камень на основе магнезиально-железистых шлаков цветной металлургии – устойчивый материал для иммобилизации радиоактивных отходов [Текст] / А.П. Зосин [и др.] // Вестник МГТУ. – 2008. – Т. 11, №3. – С. 506–511.

55. Иванов, И.А. Легкие бетоны с применением зол электростанций [Текст] / И.А. Иванов. – М.: Стройиздат, 1986. – 136 с.

56. Иванов, Н.К. Вяжущие свойства композиций на основе щелочных силикатов [Текст] / Н.К. Иванов, Н.Н. Зыкова, К.С. Иванов, А.В.Тарасов // Известия вузов. Строительство. – 2003. – № 11. – С. 36–40.

57. Исследование фазового состава продуктов твердения щелочных алюмосиликатных связывающих агентов на коррозионную стойкость минералоподобного искусственного камня [Текст] / П.В. Кривенко [и др.] // Химическая промышленность Украины. – 1998. – № 4. – С. 66–71.

58. Калашников, В.И. Влияние условий твердения на физико-механические свойства геосинтетических вяжущих веществ [Текст] / В.И. Калашников [и др.]. // Композиционные строительные материалы. Теория и практика: материалы Междунар. науч.-техн. конф. – Пенза: Приволжский Дом знаний. 2006. – С. 57–62.

59. Калашников, В.И. Гравелитошлаковые композиционные вяжущие, отверждаемые малыми добавками щелочей [Текст] / В.И. Калашников // Использование

отходов промышленности и местных сырьевых ресурсов регионов при получении строительных материалов и изделий: сб. науч. тр. «III Соломатовские чтения». – Саранск, 2005. – С. 44–48.

60. Калашников, В.И. Модификация геосинтетических вяжущих [Текст] / В.И. Калашников [и др.] // Известия ТулГУ. Сер.: Строительные материалы, конструкции и сооружения. – Тула: ТулГУ, 2006. – Вып.9. – С. 115–120.

61. Калашников, В.И. Минеральношлаковые вяжущие повышенной гидрофобности [Текст] / В.И. Калашников [и др.] // Строительные материалы. – М.: – 2005. – №7 – С. 64–67.

62. Калашников, В.И. Гравелитошлаковые композиционные вяжущие, отверждаемые малыми добавками щелочей [Текст] / В.И. Калашников // Использование отходов промышленности и местных сырьевых ресурсов регионов при получении строительных материалов и изделий: сб. науч. тр. III Соломатовские чтения. – Саранск, 2005. – С. 44–48.

63. Калашников, В.И. Сравнительные исследования магматических горных пород в качестве сырья для геополимеров [Текст] / В.И. Калашников, Н.А. Ерошкина, М.О. Коровкин // Сырьевые ресурсы регионов и производство на их основе строительных материалов: сб. науч. тр. Междунар. науч.-техн. конф. – Пенза: Приволжский Дом знаний, 2007. – С. 55–59.

64. Калашников, В.И. Экспресс-метод оценки водостойкости геосинтетических композиционных вяжущих и бетонов на основе тонкомолотых горных пород [Текст] / В.И. Калашников, Н.А. Ерошкина, М.О. Коровкин, А.П. Соломатин // Сырьевые ресурсы регионов и производство на их основе строительных материалов: сб. науч. тр. Междунар. науч.-техн. конф. – Пенза: Приволжский Дом знаний, 2007. – С.63–67.

65. Калашников, В.И. Эффективные геошлаковые композиционные материалы на основе горных пород [Текст] / В.И. Калашников, М.Н. Мороз // Популярное бетоноведение. – 2009. – № 3. – С.37–39.

66. Калашников, В.И. Шлакокарбонатные прессованные композиты [Текст] / В.И. Калашников, В.Ю. Нестеров, О.Л. Викторова, И.Н. Крестин // Хозяйственно-питьевые и сточные воды: проблемы очистки и использования: материалы Междунар. науч.-практ. конф. – Пенза: Приволжский дом знаний, 1996. – С.54–57.

67. Карташов, А.А. Низкощелочные композиционные минерально-шлаковые вяжущие с использованием отдельных пород осадочного происхождения и строительные материалы на их основе [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / А.А. Карташов. – Пенза, 2005. – 22 с.

68. Кривенко, П.В. Кислотостойкие материалы на основе щелочных алюмосиликатных связей [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / П.В. Кривенко. – Киев, 1971. – 18 с.

69. Кривенко, П.В. Специальные шлакощелочные цементы [Текст] / П.В. Кривенко. – Киев: Будівельник, 1992. – 192 с.

70. Кривенко, П.В. Супербыстротвердеющие высокопрочные щелочные клинкерные и бесклинкерные цементы [Текст] / П.В. Кривенко, А.Р. Блажис, Г.С. Ростовская // Цемент. – 1993. – № 4. – С. 27–30.

71. Кривенко, П.В. Жаростойкий газобетон на основе щелочного алюмосиликатного связующего [Текст] / П.В. Кривенко, Г.Ю. Ковальчук // Строительные материалы. – 2001. – № 7. – С. 26–28.

72. Кривенко, П.В. Долговечность шлакощелочного бетона [Текст] / П.В. Кривенко, Е.К. Пушкарева. – Киев: Будівельник, 1993. – 224 с.

73. Макеев, А.И. Научно-техническое обоснование технологии глубокой переработки отсеков дробления гранитного щебня [Текст] / А.И. Макеев // Научный вестник ВГАСУ. Строительство и архитектура. – 2011. – Вып. № 3 (23). – С. 56-67.

74. Макеев, А.И. Глубокая переработка отсеков дробления гранитного щебня для их комплексного использования в производстве строительных материалов [Текст] / А.И. Макеев // Научный вестник ВГАСУ. Строительство и архитектура. – 2010. – Вып. № 1 (17). – С. 92-97.

75. Металлоорганические гидрофобизаторы для минерально-шлаковых вяжущих [Текст] / В.И. Калашников [и др.] // Строительные материалы. – 2006. – № 10. – С. 38–39.

76. Методология получения геосинтетических и геошлаковых композиционных строительных материалов на основе осадочных силицитовых горных пород [Текст] / В.И. Калашников, Ю.В. Грачева, К.Н. Махамбетова. – Пенза: ПГУАС, 2011.

77. Минерально-шлаковые вяжущие повышенной гидрофобности [Текст] / В.И. Калашников [и др.] // Строительные материалы. – 2005. – № 7. – С. 64–67.

78. Мороз, М.Н. Повышение водостойкости глино-и карбонатно-шлаковых материалов металлоорганическими гидрофобизаторами [Текст] / М.Н. Мороз, С.В. Калашников // Градостроительство, реконструкция и инженерное обеспечение устойчивого развития городов Поволжья: сб. докл. Всерос. науч.-практ. конф. – Тольятти: ТГУ, 2004. – С. 190–194.

79. Москвин, Р.Н. Каустифицированные композиционные минеральношлаковые вяжущие и строительные материалы на их основе [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Р.Н. Москвин. – Пенза, 2005. – 20 с.

80. Негматов, Д.З. Безусадочные шлакощелочные цементы на основе отходов производства [Текст] / Д.З. Негматов // сб. тр. Узбекского ун-та транспортного хозяйства. – Самарканд, 2008.

81. Нестеров, В.Ю. Механогидрохимическая активация шлаков и смесей на их основе [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / В.Ю. Нестеров. – Пенза, 1996. – 19 с.

82. Новые геополимерные материалы из горных пород, активизированные малыми добавками шлака и щелочей [Текст] / В.И. Калашников [и др.] // Современное состояние и перспектива развития строительного материаловедения: Восьмые академические чтения РААСН. – Самара: Изд-во Самарского гос. архит.-строит. ун-та, 2004. – С. 205–209.

83. О классификации шлаковых и минеральношлаковых вяжущих, активизированных щелочами [Текст] / В.И. Калашников [и др.] // Композиционные строительные материалы. Теория и практика: сб. ст. междунар. науч.-практ. конф. – Пенза, 2005. – С. 67–71.

84. ОНТП 07-85. Общесоюзные нормы технологического проектирования предприятий сборного железобетона [Текст]. – М., 1986.

85. Органические гидрофобизаторы в минерально-шлаковых композиционных материалах из горных пород [Текст] / В.И. Калашников [и др.] // Строительные материалы. – 2005. – № 4. – С. 26–29.

86. Пат. RU (11) 2383504 (13) С1. С04В7/153. Гидравлическое вяжущее на основе шлака и магматических горных пород [Текст] / Н.А. Ерошкина. – 2009109557/03; заявл. 16.03.2009; опубл. 10.03.2010.

87. Пауэрс, Т. Физические свойства цементного теста и камня [Текст] / Т. Пауэрс // В кн.: Четвертый Международный конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1964. – С. 402-438.

88. Перетокина, Н.А. Жаростойкие бетоны на основе шлакощелочного вяжущего и ВКВС кварцевого песка [Электронный ресурс] / Н.А. Перетокина, Е.И. Евтушенко, Ю.И. Гончаров; сб. тр. Белгородского технического университета им. Шухова. URL: <http://www.rfcontact.ru/text/1267> (дата обращения 22.09.2013).

89. Петрова, Т.М. Бетоны для транспортного строительства на основе бесцементных вяжущих [Текст]: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.05 / Т.М. Петрова. – СПб., 1997. – 537 с.

90. Петрова, Т.М. Шлакощелочные бетоны для железобетонных конструкций верхнего строения железнодорожных [Электронный ресурс] / Т.М. Петрова, А.В. Полетаев / URL: <http://stroysnab-profi.ru/info/useful> (дата обращения 22.09.2013).

91. Петрова, Т.М. Шлакощелочные бетоны для железобетонных конструкций верхнего строения железнодорожных путей [Электронный ресурс] / Т.М. Петрова, А.В. Полетаев. – Режим доступа: <http://stroysnab-profi.ru/info/useful/shlakoshhelochnoj-beton-dlja-zhelezobetonnyh-konstrukcij.html> (дата обращения 21.10.2013).

92. Петрова, Т.М. Бетоны для транспортного строительства на основе бесцементных вяжущих [Текст]: дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.05 / Т.М. Петрова. – СПб., 1997. – 537 с.

93. Производство бетонов и конструкций на основе шлакощелочных вяжущих [Текст] / В.Д. Глуховский, П.В. Кривенко, Г.В. Румына, В.Л. Герасимчук; под общ. ред. В.Д. Глуховского. – Киев: Будівельник, 1988. – 144 с.

94. Панфилов, М.И. Переработка шлаков и безотходная технология в металлургии [Текст] / М.И. Панфилов, Я.Ш. Школьник, Н.В. Орининский, В.А. Коломиец, Ю.В. Сорокин, А.А. Грабеклис. – М.: Металлургия, 1987. – 238 с.

95. Производство бетонов и конструкций на основе шлакощелочных вяжущих [Текст] / под общ. ред. В.Д. Глуховского. – Киев: Будівельник, 1988. 144 с.

96. Путилин, Е.И. Применение зол уноса и золошлаковых смесей при строительстве автомобильных дорог [Текст]: обзорная информация отечественного и зарубежного опыта применения отходов от сжигания твердого топлива на ТЭС / Е.И. Путилин, В.С. Цветков. – М.: СоюздорНИИ, 2003. – 58 с.

97. Пушкарева, Е.К. Использование модифицированных алюмосиликатных композиций для защиты строительных металлоконструкций от огневого воздействия [Текст] / Е.К. Пушкарева, С.Г. Гузий, А.И. Борисова // Строительное материаловедение – теория и практика: сб. тр. Всерос. науч.-практ. конф. – Москва, МИИТ, 22-24 ноября 2006 г. – М.: Изд-во СИП РИА, 2006. – С. 268-270.

98. Рамачандран, В. Наука о бетоне: Физико-химическое бетоноведение [Текст] / В. Рамачандран, Дж. Бодуэн, Р. Фельдман; пер. с англ. Т.И. Розенберг, Ю.Б. Ратиновой; под ред. В. Б. Ратинова. – М.: Стройиздат, 1986. – 275 с.
99. Рахимов, М.М. Композиционные шлакощелочные вяжущие с цеолит-содержащими добавками [Текст] / М.М. Рахимов, Н.Р. Хабибуллина, Р.З. Рахимов // Известия ВУЗов. Строительство. – 2005. – №6. – С.33–35.
100. Рахимов, М.М. Пат. РФ №2271343 С1 С04В 7/153. Вяжущее [Текст] / М.М. Рахимов [и др.]; опубл.10.03.2006. Бюл.№7.
101. Рахимов, М.М. Пат. РФ №2273610 С 1. С 04 В7/153. Способ получения вяжущего [Текст] / М.М. Рахимов [и др.]; опубл. 10.04.2006. Бюл.№10.
102. Рахимов, Р.З. Бетоны на основе композиционных шлакощелочных вяжущих [Текст] / Р.З. Рахимов, Н.Р. Хабибуллина, М.М. Рахимов // Строительные материалы. – 2005. – №8. – С. 16–17.
103. Рахимов, Р.З. Достижения, проблемы и перспективные направления развития исследований производства шлакощелочных вяжущих и бетонов [Текст] / Р.З. Рахимов, Н.Р. Хабибуллина // Достижения, проблемы и направления развития теории и практики строительного материаловедения: сб. докл. X Академических чтений РААСН. – Пенза-Казань, 2006. – С.57–59.
104. Рахимова, Н.Р. Шлакощелочные вяжущие и бетоны с силикатными и алюмосиликатными минеральными добавками [Текст]: дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.05 / Н.Р. Рахимова. – Казань: Казан. гос. архит.-строит. ун-т, 2010. – 502 с.
105. Рахимова, Н.Р. Состав и структура камня композиционного шлакощелочного вяжущего с добавкой отработанной формовочной смеси [Текст] / Н.Р. Рахимова // Известия ВУЗов. Строительство. – 2008. – №1. – С.45–49.
106. 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. – № 11. – С. 16–18.
107. Рахимова, Н.Р. Влияние содержания и дисперсности добавок молотой отработанной формовочной смеси на нормальную плотность и сроки схватывания теста композиционного шлакощелочного вяжущего [Текст] / Н.Р. Рахимова, Р.З. Рахимов // Известия ОрелГТУ. Сер.: Строительство. Транспорт. – 2007. – №1/13(529). – С.66–69.
108. Рахимова, Н.Р. Использование доменных шлаков и боя керамического кирпича в производстве шлакощелочных вяжущих [Текст] / Н.Р. Рахимова, Р.З. Рахимов // Экология и промышленность России. – 2008. – №4. – С.10–12.
109. Рахимова, Н.Р. Влияние добавок молотых компонентов мелкозернистого бетона на свойства композиционных шлакощелочных вяжущих [Текст] / Н.Р. Рахимова, Р.З. Рахимов, Г.А. Фатыхов, Д.П. Кузнецов // Известия ВУЗов. Строительство. – 2009. – №8. – С.11–15.
110. Рахимова, Н.Р. Влияние вида и содержания цеолитсодержащих добавок на прочность камня композиционных шлакощелочных вяжущих с содовым затворителем [Текст] / Н.Р. Рахимова, Р.З. Рахимов // Вестник Томского ГАСУ. – 2007. – №2(15). – С.191-198.
111. Рахимова, Н.Р. Влияние добавок молотого боя керамического кирпича на состав и микроструктуру камня композиционного шлакощелочного вяжущего

[Текст] / Н.Р. Рахимова // Башкирский химический журнал. – 2007. – Т. 14. – №4. – С.83-86.

112. Рахимова, Н.Р. Влияние содержания и дисперсности добавок молотой отработанной формовочной смеси на нормальную плотность и сроки схватывания теста композиционного шлакощелочного вяжущего [Текст] / Н.Р. Рахимова, Р.З. Рахимов // Известия ОрелГТУ. Сер. Строительство. Транспорт. – 2007. – № 1/13(529). – С.66-69.

113. Рахимова, Н.Р. Композиционные шлакощелочные вяжущие, растворы и бетоны на их основе [Текст] / Н.Р. Рахимова // Научный вестник ВГАСУ. Строительство и архитектура. – Воронеж. – №4(12).-2008. – С.110-118.

114. Рахимова, Н.Р. Прочность камня композиционных шлакощелочных вяжущих с цеолитсодержащими добавками [Текст] / Н.Р. Рахимова, Р.З. Рахимов // Известия КазГАСУ. – 2008. – № 2 (10). – С.131-134.

115. Рахимова, Н.Р. Шлакощелочные вяжущие с добавками молотого боя керамического кирпича [Текст] / Н.Р. Рахимова // Известия Казанского гос. архит.-строит. ун-та. – 2007. – Т. 8, № 2. –С. 83–88.

116. 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.

117. Рекомендации по изготовлению шлакощелочных бетонов и изделий на их основе [Текст]. – М.: НИИЖБ Госстроя СССР, 1986. – 55 с.

118. Ржаницын, Б.А. Силикатизация песчаных грунтов [Текст] / Б.А. Ржаницын. – М.: Машстройиздат, 1949.

119. Ростовская, Г.Я. Исследования грунтосиликатных бетонов на основе вяжущих, содержащих глинистые компоненты [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Г.Я. Ростовская. – Киев: КИСИ, 1968. 18 с.

120. Силицитовые геополимеры: первые шаги к созданию материала будущего [Текст] / В.Ю. Нестеров, В.И. Калашников, Ю.С. Кузнецов, Ю.В. Гаврилова // Актуальные вопросы строительства: материалы междунар. науч.-техн. конф. – Саранск, 2004.

121. Станецкий, Г.С. Жаростойкие щелочные вяжущие бетоны повышенной термостойкости [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Г.С. Станецкий. – Киев, 2000. – 21 с.

122. Тарасов, Р.В. Эффективный жаростойкий материал на основе модифицированного глиношлакового вяжущего [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Р.В. Тарасов. – Пенза. – 19 с.

123. Теоретические и технологические основы получения высокопрочного силицевого геополимерного камня [Текст] / В.И. Калашников [и др.] // Строительные материалы. – 2006. – № 5. – С. 60–62.

124. Снижение экологической нагрузки при обращении со шлаками черной металлургии [Текст]: моногр. / К.Г. Пугин, Я.И. Вайсман, Б.С. Юшков, Н.Г. Максимович. – Пермь: Перм. Гос. Техн. Ун-т. 2008. – 316 с.

125. Шлакощелочные бетоны на мелкозернистых наполнителях [Текст]: моногр. / под общей ред. В. Д. Глуховского. – Киев: Вища школа, 1981. – 224 с.

126. Шлакощелочные вяжущие и мелкозернистые бетоны на их основе [Текст] / под общей ред. В. Д. Глуховского. – Ташкент: Узбекистан, 1980. 484 с.
127. Щелочные алюмосиликатные полимеры [Текст] / П.В. Кривенко, Ж.В. Скурчинская, О.А. Бродко, Г.В. Желудков // Материалы для строительных конструкций. ISMB'94: тез. докл. III междунар. науч. конф. – Днепропетровск, 1994. – С. 13.
128. Щелочные бетоны на основе эффузивных пород [Текст] / В.Д. Глуховский, А.Д. Цыремпилов, Р.Ф. Рунова, А.П. Меркин, К.М. Марактаев. – Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 1990. – 176 с.
129. Корнеев, В.И. Перспективы развития общестроительных вяжущих веществ. Геополимеры и их отличительные особенности [Текст] / В.И. Корнеев, А.С. Брыков // Цемент и его применение. 2010. № 2. С. 51–55.
130. Кривенко, П.В. Щелочно-реакционные заполнители в щелочных бетонах [Текст] / П.В. Кривенко, О.Н. Петропавловский, А.Г. Гелевера, Ю.В. Федоренко // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури, випуск. – 2010. – 1(81). – Р. 81-89.
131. Щелочные и щелочноземельные гидравлические вяжущие и бетоны [Текст] / под общ. ред. В.Д. Глуховского. – Киев: Вища школа, 1979. – 232 с.
132. Энтин, З.Б. Зола ТЭС – сырье для цемента и бетона [Текст] / З.Б. Энтин, Л.С. Нефедова, Н.В. Стржалковская // Цемент и его применение. 2012. – № 2. – С. 40-46.
133. Ahmed M. F., Nuruddin M. F., Shafiq N. Compressive Strength and Workability Characteristics of Low-Calcium Fly ash-based Self-Compacting Geopolymer Concrete // Intern. Journal of Civil and Environmental Engineering. 2011. N3:2. P. 72–78.
134. 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). – P.55-62.
135. Alonso, S. Geopolymerisation of Kaolinitic Alumino-Silicate Oxide in Presence of Ca(OH)₂. MAS-NMR Studies / S. Alonso, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz // Geopolymer '99: Proceedings of international conference. – Saint-Quentin, France, 1999. – P. 81–82.
136. AU2003255592. Poly(sialate-disiloxo)-based geopolymeric cement and production method thereof / J. Davidovits, R. Davidovits. 2003-12-12.
137. Besson H., Caillère S. and Henin S., (1969), Conditions de préparation de l'hydrosodalite à basse température, C. Rend. Acad. Sci., D269, 1367.
138. Bondar D., Lynsdale C.J., Milestone N., Hassani N., Ramezani pour A.A. Engineering properties of geopolymer concrete based on alkali activated natural pozzolan // 3rd International Conference on Concrete & Development. Building and Housing Research Center. P.1011-1023.
139. Bortnovsky O., Sobalik Z., Tvaruzka Z., Dedece J., Prudkova Z., Svoboda M. Structure and stability of geopolymers synthesized from kaolinitic and shale residues // Proceedings of World congress Geopolymer 2005, Saint-Quentin, France. P.81–84.
140. Brew D.R.M. MacKenzie K.J.D. Fresh Insights into Geopolymer Formulations: the Roles of Sodium Silicate and Sodium Aluminate // proceeding of the world congress Geopolymer 2005. France, Saint-Quentin, 2005. P. 27-29.

141. Brough, A.R. Adiabatically cured, alkali-activated cement-based waste forms containing high levels of fly ash: Formation of zeolites and Al-substituted C-S-H / A.R. Brough [et. al.] // *Cement and Concrete Research*. – 2001. – Vol. 31, Issue 10. – P. 1437–1447.
142. Buchwald A., Hilbig H., Kaps C. Alkali-activated metakaolin-slag blends–performance and structure in dependence on their composition// *Mater Science*. 2007. 42 (9). P. 3024–3032.
143. Caijun Shi, Pavel V. Krivenko and Della Roy. *Alkali-Activated Cements and Concretes*. Taylor & Francis is an imprint of the Taylor & Francis Group, 2006. 375 p.
144. Carbon Dioxide Emissions from the Generation of Electric Power in the United States / URL: http://www.eia.gov/cneaf/electricity/page/co2_report/co2emiss.pdf (дата обращения 12.06.2013)
145. Claudia P. Ostertag, ChongKu Yi, and Paulo J. M. Monteiro. Effect of Confinement on Properties and Characteristics of Alkali-Silica Reaction Gel // *ACI Mater*. 2007. Vol. 104, Issue 3. P. 276-282.
146. Comrie D.C., Davidovits J. Waste containment technology for management of uranium mill tailings // Paper. 117th Annual Meeting of the Society of Mining Engineers. USA: Phoenix, Arizona, 1988. Jan. 25.
147. Garcia-Loderio I., Palomo A., Fernandez-Jimenez A. Alkali-Aggregate Reaction in Activated Fly Ash Systems // *Cement and Concrete Research*, 2007 37, pp. 175-183.
148. Glukhovskiy V. D., Rostovskaya G. S., Rumyna G. V. High strength slag-alkali cement // in *Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement*, Paris, France, 1980. p. 164–168.
149. *Geopolymers Structure, processing, properties and industrial applications*, John L. Provis and Jannie S. J. van Deventer, Woodhead Publishing, 2009
150. Davidovits J. 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs // *Geopolymer 2002 Conference*, October 28-29, 2002, Melbourne, Australia.
151. Davidovits J. and Legrand J.-J., (1974) French Patent FR 2,324,427.
152. Davidovits J. Carbon-Dioxide Greenhouse-Warming: What Future for Portland Cement // *Proceedings, Emerging Technologies Symposium on Cement and Concretes in the Global Environment / Portland Cement Association*, Chicago, Illinois, March 1993. 21 p.
153. Davidovits J. *Chemistry of Geopolymeric Systems Terminology // Geopolymer 1999*. Saint –Quentin, France, P. 9–40.
154. Davidovits J. Geopolymer Cements to Minimize Carbon-Dioxide Greenhouse-Warming // *Ceramic Transactions / The American Ceramic Society*, 1993. Vol.37. P.165–182.
155. Davidovits J. *Geopolymer chemistry and applications*. 3rd edition. – France, Saint-Quentin: Institute Geopolymer, 2011. - 614 p.
156. Desarrollo de un cemento de base silicatada a partir de rocas volcánicas vítreas alcalinas: interpretación de los resultados preindustriales basada en la composición químico-mineralógica de los precursores geológicos / Gimeno D., Davidovits J., Marini C., Rocher P., Tocco S. and al. // *BOL. SOC. ESP. CERAM. VIDRIO*. 2003, Vol. 42, PP 69-78.

157. Pat. US 8202362 B2 Geopolymeric cement based on fly ash and harmless to use / J. Davidovits, R. Davidovits, M. Davidovits. Publication date: 19.06.2012
158. Davidovits J. Geopolymer chemistry and sustainable Development. The Poly(sialate) terminology: a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry // proceeding of the world congress Geopolymer 2005. France, Saint –Quentin, 2005. P. 9–15.
159. Davidovits J. Geopolymers and geopolymeric materials // Journal of Thermal Analysis, 1989. Vol. 35, pp. 429–441.
160. Davidovits J. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials // Journal of Materials Education. 1994. Vol. 16 (2,3). P. 91–138.
161. 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). P. 263–278.
162. Davidovits J. High-Alkali Cements for 21st Century Concretes// Concrete Technology, Past, Present and Future: proceedings of Symposium. 1994. P. 383–397.
163. Davidovits J. Milestones in geopolymers // Concrete International. 1994. Vol. 16, N°12, P. 53–58.
164. Davidovits J. Mineral Polymers and Methods of Making Them / United States Patent: 4,349,386. USA, 1982.
165. Davidovits J., Davidovits R., Davidovits M. Geopolymeric cement based on fly ash and harmless to use / United States Patent: US 8,202,362 B2. USA, 2012.
166. Davidovits J. Properties of Geopolymer Cements. Proceedings First International Conference on Alkaline Cements and Concrete // Scientific Research Institute on Binders and materials. Kiev: State Technical University, 1994. P.131–149.
167. Davidovits J. Recent Progresses in Concretes for Nuclear Waste and Uranium Waste Containment // Concrete International. 1994. Vol.16 (12), P. 53–58.
168. Davidovits J. Soft Mineralurgy and Geopolymers / In proceeding of Geopolymer 88 International Conference, the Université de Technologie. Compiègne, France. 1988.
169. Davidovits J., Comrie D.C., Paterson J.H. and Ritcey D.J. Geopolymeric concretes for environmental application // Concrete International. 1990. vol. 12, No7. P. 30–40.
170. Dombrowski K., Buchwald A., Weil M. The Influence of Calcium Content on the Structure and Thermal Performance of Fly Ash Based Geopolymers // Journal of Materials Science, V. 42, No. 9, 2007, P. 3033–3043.
171. Dombrowski. K. The influence of the calcium content in geopolymeric binders on their behaviour at elevated temperatures / K. Dombrowski, A. Buchwald, M. Weil // 4th International conference on Geopolymers, St. Quentin, France, 29.6.05.-1.07.05. P. 185–188.
172. World's first public building with structural Geopolymer Concrete / URL: <http://www.geopolymer.org/news/worlds-first-public-building-with-structural-geopolymer-concrete> (дата обращения 1.10.2014).
173. 70,000 tonnes Geopolymer Concrete for airport / URL: <http://www.geopolymer.org/news/70000-tonnes-geopolymer-concrete-airport> (дата обращения 1.10.2014).

174. Aldred J., Day J. Is Geopolymer Concrete A Suitable Alternative To Traditional Concrete? 37th Conference on our world in concrete & structures, CI-PREMIER PTE LTD, (29-31 August 2012), Singapore. URL: http://www.wagnerscft.com.au/files/9713/4870/0921/geopolymer_concrete_singapore_2012.pdf (дата обращения 1.10.2014).

175. Douglas E., Bilodeau A., Brandstetr J., Malhotra V.M. Alkali activated ground granulated blast furnace slag concrete: preliminary investigations // *Cement and Concrete Research*. 1991. Vol.21, Issue 1. P.101-108.

176. Duxson P. Geopolymer technology: the current state of the art / P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. van Deventer // *J. Mater. Sci.*— 2007. №42 – P. 2917–2933.

177. Duxson P. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties / P. Duxson, J. L. Provisa, G. C Lukey, S. W Mallicoat, W. M. Kriven, J. S.J. van Deventer // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. —2005. —Vol. 269, Is. 1–3. – P. 47–58.

178. Escalante-Garcia J.I, Gorokhovskiy A.V, Mendonza G., Fuentes A.F. Effect of geothermal waste on strength and microstructure of alkali-activated slag cement mortars // *Cem Concr Res*. 2003. Vol. 33, Issue 10. P.1567–1574.

179. Fernandez-Jimenez A., Palomo A. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator // *Cement and Concrete Research*. 2005. N 35. P. 1984– 1992.

180. Fernández-Jiménez A., Pastor J. Y., Martín A., Palomo, A. High-Temperature Resistance in Alkali-Activated Cement // *Journal of the American Ceramic Society*. 2010. Vol. 93, Issue 10. P. 3411–3417.

181. Fletcher R.A, Mackenzie K.J.D, Nicholson C.L, Shimada S. The composition range of alumino silicate geopolymers // *Eur. Ceram. Soc*. 2005. Vol. 25, Issue 9. P. 1471–1477.

182. FR 2512805A1. Davidovits J and Legrand J. Expanded minerals based on potassium poly(sialates and/or sodium, potassium poly (sialate-siloxo).1981.

183. Hardjito D., Rangan B. V. Development and properties of Low-calcium fly ash-based geopolymer concrete / *Research Report GC 1*//Faculty of Engineering Curtin University of Technology Perth, Australia. 2005.

184. Hardjito D., Wallah S.E, Sumajouw D.M.J, Rangan B.V. Properties of geopolymer concrete with fly ash source material: effect of mixture composition / In: *Seventh CANMET/ACI international conference on recent advances in concrete technology*, Las Vegas, USA; 2002.

185. Jaarsveld van J.G.S., Deventer van J.S.J., Lukey G. C. The effect of composition and temperature on the properties of fly ash and kaolinite-based geopolymers // *Chemical Engineering Journal*. 2002. Vol. 89, Issue1-3. P.63–73

186. Jaarsveld van J.G.S., Deventer van J.S.J., Schartzman A. The potential use of geopolymer materials to immobilise toxic metals: Part II, Material and leaching characteristics // *Mineral Engineering*. 1999. Vol. 12, Issue 1. P. 75–91.

187. Katz A. Microscopic study of alkali-activation fly ash // *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, No. 2, 1998, P.197–208.

188. Hardjito D., Rangan B. V. Development and Properties of Low-Calcium Fly Ash-based Geopolymer Concrete. Research Report GC1. – Perth: Curtin University of Technology, 2005, 103 p.

189. Krizan D., Zivanovic B. Effects of dosage and modulus of water glass on early hydration of alkali-slag cements // *Cement Concrete Research*. 2002. Vol.32, pp. 1181–1188.

190. Li, C., H. Sun and L. Li. A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements // *Cement and Concrete Research*. 2010. № 40(9). P. 1341-1349.

191. Palomo A., Alonso S., Fernandez-Jimenez A., Sobrados I., Sanz J. Alkaline activation of fly ashes. A ^{29}Si NMR study of the reaction products // *Am. Ceram. Soc.* 2004. Vol. 87 (6). P. 1141– 1145.

192. Fernández-Jiménez, A. and A. Palomo Characterisation of Fly Ash: Potential Reactivity as Alkaline Cements. *Fuel*, 2003. Vol. 82 (18). P. 2259-2265.

193. Palomo A., Banfill P. F. G., Fernández-Jiménez A., Swift. D. S. Properties of alkali-activated fly ashes determined from rheological measurements // *Advances in Cement Research*. 2005. Vol. 17, Issue 4. P. 143 –151.

194. Palomo A., Fernandez-Jimenez A., Criado M. Geopolymers: same basic chemistry, different microstructures // *Mater. Constr.* 2004. N 54. P. 77– 91.

195. Palomo A., Grutzeck M. W., Blanco M. T. Alkali-activated fly ash cement for future // *Cement and Concrete Research*. 1999. N 29(8). P. 1323–1329.

196. Palomo A., Marcias A., Blanco M.T., Puertas F., Grutzeck M.W. Physical, chemical and mechanical characterization of geopolymers / 9th Int. Con. On the Chem.Cem. 1992. P. 505-511.

197. Palomo A., Fernández-Jiménez A. Alkaline activation, procedure for transforming fly ash new materials. Part 1.Applications // Conference – May 9-12, 2011, Denver, USA.

198. Pat. FR20100010139 Geopolymeric cement based on fly ash and harmless to use / J. Davidovits, R. Davidovits: Publication date: 01.14.2010.

199. Phair J.W., Van Deventer J.S.J., Smith J.D. The mechanism of polysialation in the incorporation of zirconia into fly ash based geopolymers // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2008. Vol. 39, №. 8. P. 2925–2934.

200. Provis, J. L. The role of mathematical modeling and gel chemistry in advancing geopolymer technology / J. L. Provis, P. Duxon, J.S.J. van Deventer, G.C. Lukey // *Chem. Eng. Res. Des.* – 2005. –№ 83. – P. 853–860.

201. Purdon, A. O. The action of alkalis on blast-furnace slag. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 1940, Vol. 59, 191–202.

202. Qafoku N.P., Ainsworth C.C., Szecody J.E., Qafoku O.S. Aluminium effect on dissolution and precipitation under hyperalkaline condtions: I. Licuid phase transition, *J. Environ. Qual.* 2003. Vol. 32, 2354 – 2363.

203. Qafoku N.P., Ainsworth C.C., Szecody J.E., Qafoku O.S. Aluminium effect on dissolution and precipitation under hyperalkaline condtions: II. Solid phase transition, *J. Environ. Qual.* 2003. Vol. 32, 2364 – 2672.

204. Rakhimov, R.Z. Properties, composition and structure of the slag-alkaline stone with microsilica adding / R.Z. Rakhimov, N.R. Rakhimova // *Non-Traditional Cement &*

Concrete III. Proceedings of the International Symposium. – Brno, June 10–12, 2008. – p. 647-652.

205. Rattanasak U., Chindaprasirt P. Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer // *Minerals Engineering*. 2009. Vol. 22, Issue 12. P. 1073–1078.

206. Rees, C. A. The mechanism of geopolymer gel formation investigated through seeded nucleation / C. A. Rees, J. L. Provis, G. C. Lukey, J. S.J. van Deventer // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2008. – Vol. 318, Issues 1–3. – P. 97–105.

207. Rovnaník, P. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer / P. Rovnaník // *Construction and Building Materials*. – 2010. – Vol. 24, Issue 7. – P. 1176–1183.

208. Roy, D.M., Alkali-activated cements Opportunities and challenges // *Cement and Concrete Research*. 1999. № 29(2). P. 249-254.

209. Škvár F., Kopecký L., Nimeek J., Bittnar Z. Microstructure of geopolymer materials based on fly ash // *Ceramics – Silikáty*. 2006. N 50 (4). P. 208–215.

210. Škvára F. Jílek T., Kopecký L. Geopolymer materials based on fly ash // *Ceramics – Silikáty* 49 (3) 195-204 (2005)

211. Sumajouw D. M. J., Hardjito D., Wallah S. E., Rangan B. V. Fly ash-based geopolymer concrete: study of slender reinforced columns / *Journal of Materials Science*. 2007. Vol. 42, № 9. P. 3124–3130.

212. Steinerova M Mechanical properties of geopolymer mortars in relation to their porous structure // *Ceramics – Silikáty* 55 (4) 362-372 (2011)

213. Sumajouw M.D.J. and Rangan B. V. Low-calcium fly ash-based geopolymer concrete: reinforced beams and columns // *Research Report GC 3 / Faculty of Engineering Curtin University of Technology Perth, Australia*. 2006.

214. Susan A. Bernal, John L. Provis, Volker Rose, Ruby Mejía de Gutierrez. Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends // *Cement and Concrete Composites*. January 2011. Vol. 33, Issue 1. P. 46–54.

215. Swanepoel J. C., Strydom C. A. Utilisation of fly ash in geopolymeric material // *Journal of Applied Geochemistry*. 2002. Vol 17, Issue 8. P. 1143-1148.

216. Van Jaarsveld J.G.S., Van Deventer J.S.J. The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste based geopolymers // *Cement and Concrete Research*. 1999. Vol. 29, No. 8. P. 1189–1200.

217. Van Jaarsveld J.G.S., Van Deventer J.S.J., Lorenzen L. The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications // *Minerals Engineering*. 1997. Vol. 10, No. 7. P. 659–669.

218. Wang Hongling., Li Haihong., Yan Fengyuan. Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer // *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*. 2005. Vol. 268, Issue 1-3. P. 1–6.

219. Xu H., van Deventer J.S.J. The geopolymerisation of aluminosilicate Minerals // *International Journal of Mineral Processing*. 2000. Vol. 59, Issue 3. P. 247–266.

220. Xu H., Van Deventer J.S.J., Lukey G.C. Effect of alkali metals on the preferential geopolymerization of stilbite/kaolinite mixtures // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2001. Vol. 40 (17). P. 3749–3756.

221. Yunsheng Z. Composition design and microstructural characterization of calcined kaolin-based geopolymer cement / Z. Yunsheng, S. Wei, Li. Zongjin // *Applied Clay Science*. – 2010. – Vol. 47, Issues 3–4. – P. 271–275.

222. Zhao Q., Nair B., Rahimian T., Balaguru P. Novel geopolymer based composites with enhanced ductility / *Journal of Materials Science*. 2007. Vol. 42, Number 9. P. 3131–3137.

223. Živica, V. Properties of metakaolin geopolymer hardened paste prepared by high-pressure compaction / V. Živica, S. Balkovic, M. Drabik // *Construction and Building Materials*. – 2011. – Vol. 25, Issue 5. – P. 2206–2213.

224. Zosin A. P., Priimak T. I., Avsaragov Kh. B. Geopolymer materials based on magnesia-iron slags for normalization and storage of radioactive wastes / *Atomic Energy*. 1998. Vol. 85, N 1 (July). P. 510–514.

225. Fernández-Jiménez A., Palomo A., Pastor J.Y., Martín A. New Cementitious Materials Based on Alkali-Activated Fly Ash: Performance at High Temperatures // *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 91, Issue 10, P 3308–3314, October 2008

226. Stark J., Wicht B. *Durability of Dauerhaftigkeit von Beton*. – Weimar, 1995. – 301 p.

227. El Didamony H., Assal H.H., Sokkary El T.M., Abdel Gawwad H.A.. Kinetics and physico-chemical properties of alkali activated blast-furnace slag/basalt pastes // *HBRC Journal* Volume 8, Issue 3, December 2012, Pages 170–176.

228. Daux V., Guy C., Advocat T., Crovisier J.L.P., Stille P. Kinetic aspects of basaltic glass dissolution at 90°C: role of aqueous silicon and aluminium, *Chem. Geol.* 142 (1997) 109–126.

229. Hewlett P.C., *Lea's Chemistry of Cement Concrete*, third ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, 1998.

230. Fernandez-Jimenez A., Puertas F. The alkali-silica reaction in alkali-activated granulated slag mortars with reactive aggregate // *Cement and Concrete Research* 32 (2002). 1019–1024.

231. Freidin C. Stability of silica-concrete based on quartz bond in water, sodium sulfate and sulphuric acid solutions, *Br. Ceram. Trans.* 100 (2001) 129–133.

232. Fernando P.-T., Said J. Resistance to acid attack, abrasion and leaching behavior of alkali-activated mine waste binders // *Materials and Structures*, 2011, Vol. 44. p. 487–498.

233. Michalikova, F., Florekova, L., Benkova, M.: *Vlastnosti energetického odpadu – popula. Využitie technológií pre environmentálne nakladanie*. Košice 2003. 228 p.

234. Sisol M. K. M., Krinicka I., Michalikova F., Prascakova M. The evaluation of geopolymer properties prepared by alkali activation of black coal ashes with high content of loss on ignition // *Acta Montanistica Slovaca* Ročník 15 (2010), číslo 4, 277-282

235. Bakharev T. Resistance of geopolymer materials to acid attack. // *Cement and Concrete Research*, vol. 35, 2005, pp. 658-670.

236. ASTM C 618 – Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Concrete / Philadelphia, USA: American Society for Testing and Materials. 2001. 4 p.

237. Van Jaarsveld J.G.S., Van Deventer J.S.J., Schwartzman A. The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part II. Material and leaching characteristics // *Miner. Eng.*, 1999, vol. 12, № 1, p. 75-91.
238. Bakharev T. Thermal behaviour of geopolymers prepared using class F fly ash and elevated temperature curing // *Cement and Concrete Research*. 2006, Vol. 36. P. 1134-1147.
239. Chang E. H. Sarker P., Lloyd N., Rangan B.V. Shear behaviour of reinforced fly ash-based geopolymer concrete beams // *Proceedings of the 23rd Biennial Conference of the Concrete Institute of Australia*. Adelaide, Australia, 2007. - P. 679 - 688.
240. Sarker P.K., Grigg A, Chang E.H. Bond Strength of Geopolymer Concrete with Reinforcing Steel / Editor: A. Zingoni/ *Proceedings of Recent Developments in Structural Engineering, Mechanics and Computation*. - Millpress, the Netherlands, 2007. P.1315-1320.
241. Sarker P.K., deMeillon T. Residual Strength of Geopolymer Concrete After Exposure to High Temperature / Editor: A. Zingoni // *Proceedings of Recent Developments in Structural Engineering, Mechanics and Computation*. - Millpress, the Netherlands, 2007. P. 1566-1571.
242. Gourley J. T. Geopolymers, opportunities for environmentally friendly construction material // *Proceedings of the International Conference and Exhibition on Adaptive Materials for a Modern Society (Materials '03)*. - Sydney, Australia, 2003.
243. Somna K., Jaturapitakkul C., Kajitvichyanukul P., Chindaprasirt P. NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature // *Fuel*, 2011. Vol. 90, №. 6. P. 2118–2124.
244. Siddiqui K.S. Strength and Durability of Low-Calcium Fly Ash-based Geopolymer Concrete. Final Year Honours Dissertation. – Perth: The University of Western Australia, 2007.
245. Collins M. P., Mitchell D., MacGregor J.G. Structural Design Considerations for High Strength Concrete // *ACI Concrete International*. 1993. Vol. 15, Iss (5). P. 27-34.
246. Aitcin P. C., Mehta P. K. Effect of Coarse-Aggregate Characteristics on Mechanical Properties of High-Strength Concrete // *ACI Materials Journal*. 1990. № 87(2). P. 103-107.
247. Sofi M., van Deventer J. S. J., Mendis P. A. and Lukey G. C. Engineering Properties of Inorganic Polymer Concretes (IPCs) // *Cement and Concrete Research*. 2007. N.37(2). P. 251-257.
248. Sofi M, van Deventer J S J, Mendis P A and Lukey G C (b) Bond Performance of Reinforcing Bars in Inorganic Polymer Concrete (IPC) // *Journal of Materials Science*, 2007. 42(9), 3007-3016.
249. Lee W. K W., van Deventer J. S. J. The Interface between Natural Siliceous Aggregates and Geopolymers // *Cement and Concrete Research*. 2004. N. 34(2). P. 195-206.
250. Siddiqui, K.S. Strength and Durability of Low-Calcium Fly Ash-based Geopolymer Concrete // Final Year Honours Dissertation, The University of Western, 2007. Australia, Perth.

251. Gourley J. T. Johnson, G. B. Developments in Geopolymer Precast Concrete // Paper presented at the International Workshop on Geopolymers and Geopolymer Concrete. Perth, Australia. 2005.
252. Fernandez-Jimenez, A.M., A. Palomo, et al. Engineering properties of alkali activated fly ash concrete // *ACI - Materials Journals*. 2006. N.103 (2). P. 106-112.
253. Wallah S.E., Rangan B.V. Low-Calcium Fly Ash-Based Geopolymer Concrete: Long-Term Properties. Research Report GC2 - Perth: Curtin University of Technology, 2006.
254. Kupwade-Patil,K. and Allouche E. Impact of Alkali Silica Reaction on Fly Ash-Based Geopolymer Concrete // *J. Mater. Civ. Eng.*, 2013. 25(1), p. 131–139.
255. Shaikh F.U.A. Effects of alkali solutions on corrosion durability of geopolymer concrete // *Advances in Concrete Construction*, Vol. 2, No. 2 (2014) 109-123
256. Pat. US 4509985 A Early high-strength mineral polymer // Davidovits J., Sawyer J. L. Publication date: 9.4.1985.
257. Isgor O.B. A durability model for chloride and carbonation induced steel corrosion in reinforced concrete. Ph.D. Thesis, Carleton University, Ottawa, Ontario, Canada, 2001.
258. Long A. E., Henderson G. D., Montgomery F. R. Why assess the properties of near-surface concrete? // *Construction and Building Materials*. 2001. № 15 (2-3). P. 65-79.
259. Ho D.W.S. Durability of Concrete. In W. F. Chen & J. Y. R. Liew (Eds.). *The civil engineering handbook* (2nd ed.). Boca Raton, London, New York, Washington D.C.: CRC Press. 2003.

О Г Л А В Л Е Н И Е

Введение	3
1. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ.....	7
1.1. Теоретические основы процессов геополимеризации	7
1.1.1. Общие представления о структурообразовании геополимеров	7
1.1.2. Геополимерные материалы на основе метакаолина	16
1.1.3. Структурообразование щлакощелочных вяжущих.....	17
1.1.3. Геополимеры на основе зол ТЭС	20
1.1.4. Вяжущие на основе магматических горных пород.....	24
1.2. Факторы, влияющие на процесс структурообразования геополимеров	33
1.3. Влияние модифицирующих минеральных добавок на процесс структурообразования вяжущего.....	35
1.4. Влияние активаторов твердения на структурообразование минерально-щелочного вяжущего	38
1.5. Влияние условий твердения на структурообразование минерально- щелочного вяжущего.....	42
2. КОНСТРУКЦИОННЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЖИЛИЩНОГО, ПРОМЫШЛЕННОГО И ТРАНСПОРТНОГО СТРОИТЕЛЬСТВА	44
2.1. Требования к свойствам конструкционных строительных материалов для различных видов строительства	44
2.2. Свойства геополимерных бетонов.....	47
2.2.1. Влияние составов геополимерного бетона на его свойства... 47	
1.2.2. Упруго-деформационные свойства геополимерных бетонов 51	
2.3. Свойства строительных конструкции на основе геополимерного бетона	53
3. ДОЛГОВЕЧНОСТЬ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ И ДРУГИХ БЕСКЛИНКЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ..	55
3.1. Эксплуатационные факторы, влияющие на долговечность строительных материалов.....	55
3.2. Поровая структура геополимерных бетонов	58
3.3. Морозостойкость геополимерных бетонов	60
3.4. Коррозиронная стойкость геополимерных материалов.....	63
3.4.1. Стойкость к химической коррозии	63
3.4.2. Щелочная коррозия геополимерного бетона.....	64
3.5. Усталостная прочность конструкционных материалов	68
4. РЕСУРСО- И ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ.....	75

4.1. Ресурсосырьевая база получения вяжущих щелочной активации..	75
4.1.1. Зола сжигания угля.....	75
4.1.2. Доменный гранулированный шлак.....	78
4.1.3. Отходы производства щебня из магматических горных пород	81
4.2. Основы технологии геополимерных материалов	83
4.3. Сравнительная оценка ресурсосберегающей эффективности технологий.....	100
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	107
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	108

Научное издание

Ерошкина Надежда Александровна
Коровкин Марк Олимпиевич

ГЕОПОЛИМЕРНЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

Монография

Редактор М.А. Сухова
Верстка Н.В. Кучина

Подписано в печать 16.12.14. Формат 60×84/16.

Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе.

Усл.печ.л. 7,44. Уч.-изд.л. 8,0. Тираж 500 экз. 1-й завод 100 экз.

Заказ № 435.

Издательство ПГУАС.
440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28.