

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

**РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ
ГЕОПОЛИМЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ И БЕТОНОВ
НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ДОБЫЧИ И ПЕРЕРАБОТКИ
МАГМАТИЧЕСКИХ ГОРНЫХ ПОРОД**

Пенза 2013

УДК 691.544
ББК 35.41
Е78

*Монография подготовлена в рамках реализации проекта
«ПГУАС – региональный центр повышения качества подготовки
высококвалифицированных кадров строительной отрасли»
(конкурс Министерства образования и науки Российской Федерации –
«Кадры для регионов»)*

Рецензенты: доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой «Промышленное
и гражданское строительство» Восточно-
Сибирского государственного техноло-
гического университета Д.Р. Дамдинова;
кандидат технических наук, доцент,
заместитель директора ООО «Строитель-
ные материалы» (г. Пенза) А.С. Мишин

Ерошкина Н.А.

Е78 Ресурсосберегающие технологии геополимерных вяжущих и бетонов на основе отходов добычи и переработки магматических горных пород: моногр. / Н.А. Ерошкина, М.О. Коровкин. – Пенза: ПГУАС, 2013. – 152 с.
ISBN 978-5-9282-1006-9

Рассмотрены различные аспекты создания технологии новой разновидности вяжущих щелочной активации – геополимерных вяжущих на основе отходов добычи и переработки магматических горных пород (минерально-щелочные вяжущие). 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. Обоснованы технологии геополимерных и других вяжущих щелочной активации.

Монография подготовлена на кафедре «Технологии строительных материалов и деревообработки» и предназначена для научных и инженерно-технических работников, работающих в области создания технологий ресурсосберегающих вяжущих, а также аспирантов и магистрантов.

ISBN 978-5-9282-1006-9

© Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства, 2013
© Ерошкина Н.А., Коровкин М.О., 2013

ПРЕДИСЛОВИЕ

Геополимерные материалы, концепция структурообразования которых была предложена в 1979 году французским исследователем J. Davidovits, в последние годы переживают активное развитие. Если еще десять лет назад за год издавалось несколько работ, посвященных различным аспектам исследования геополимеров и разработке технологии их производства, то за последние 12 лет наблюдается экспоненциальный рост числа таких публикаций.

Интерес ученых и инженеров к геополимерам объясняется технологическими и эксплуатационными характеристиками этих материалов. На ранних этапах развития геополимеров на их основе создавались дорогостоящие материалы с высокими эксплуатационными характеристиками для авиационной, автомобильной и других отраслей. Позже процессы геополимеризации стали использоваться для синтеза недорогих строительных материалов на основе зол ТЭЦ, шлаков, отходов добычи и переработки горных пород и других промышленных отходов. Геополимерные вяжущие в настоящее время рассматриваются в качестве развивающейся альтернативы портландцемента – основного вяжущего в современном строительстве.

Наиболее активно геополимеры исследуются в странах с высоким уровнем научно-технического развития и значительными объемами образующихся в различных отраслях промышленности минеральных отходов. К числу таких стран относятся Франция, США, Австралия, Германия, Чехия, Китай, Индия, Япония и др.

Наша страна имеет большие запасы минерального сырья и развитую горную промышленность, работа которой сопряжена с образованием значительного количества отходов. Основная масса этих отходов не находит применения и хранится в отвалах, создавая определенные экологические проблемы в местах их складирования. Лишь незначительная часть отходов горной промышленности используется в качестве заполнителя для бетонов и строительных растворов, а также отсыпки грунта.

Установлено, что измельченные магматические горные породы алюмосиликатного состава при щелочной активации способны набирать прочность 40...80 МПа. По существующим на заводах сборного железобетона технологиям на основе таких вяжущих могут быть получены конструкционные бетоны прочностью 20...40 МПа. Преимуществом этих вяжущих является энерго- и ресурсосберегающий потенциал технологии их производства. Эти преимущества связаны с тем, что основная доля сырья – отходы горнодобывающей промышленности алюмосиликатного состава – не требуют термической обработки, а сырье является крупнотоннажным отходом, утилизация которого позволяет сохранить минерально-сырьевые ресурсы для будущих поколений.

В настоящей монографии анализируются результаты исследований геополимерных вяжущих на основе магматических горных пород, выполненных в нашей стране и за рубежом. Авторы надеются, что эта книга будет полезна исследователям, а также студентам и аспирантам, занимающимся разработкой геополимерных и других видов ресурсосберегающих вяжущих.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие экономики, повышение качества жизни невозможно без строительства новых и реконструкции существующих промышленных, транспортных, жилых и общественных зданий и сооружений. Необходимое увеличение объемов производства строительной индустрии может быть достигнуто за счет значительного роста добычи минерально-сырьевых ресурсов. Однако повышение интенсивности добычи полезных ископаемых на разрабатываемых месторождениях и освоение новых месторождений сопряжены с определенными экологическими проблемами, что в значительной степени снижает достигнутое в результате строительства повышение качества жизни.

Решение проблемы снижения ресурсоемкости строительной индустрии возможно за счет вовлечения в производство строительных материалов многотоннажных отходов в качестве исходного сырья. Несмотря на то, что эта задача стоит перед строительным материаловедением уже достаточно давно, доля отходов в сырье для производства строительных материалов на сегодняшний день все еще не велика.

Незначительные объемы производства строительных материалов, изготовленных на основе отходов и побочных продуктов промышленности, можно объяснить следующими факторами: нестабильностью состава отходов; низкой платой за хранение отходов на свалках и полигонах; дешевизной и доступностью природного сырья. Можно считать, что в настоящее время развитие технологий, основанных на использовании отходов, находится в нашей стране на начальном этапе. Сегодня лишь некоторые из подобных технологий позволяют получать строительные материалы на основе отходов с более высокими, чем у традиционных материалов, технологическими, эксплуатационными и экономическими характеристиками.

Более благополучная ситуация складывается в промышленно развитых странах, в которых большая часть промышленных отходов находит применение. Создание комплекса технологий, в которых применяются отходы, стала возможной в результате проведения больших объемов научно-исследовательских работ, направленных на решение проблемы утилизации побочных отходов промышленности.

Разработка технологий геополлимерных материалов на основе природных и техногенных алюмосиликатных материалов относится к числу наиболее перспективных направлений создания новых энерго- и ресурсосберегающих технологий. Кроме возможности утилизации твердых отходов замена портландцемента на геополлимер позволяет снизить выбросы в атмосферу углекислого газа, соотношение которого с готовой продукцией для портландцемента находится в интервале 0,7...1.

Следует отметить, что интенсивность разработки геополлимерных материалов и их исследования в странах с быстрорастущей экономикой – Китае, Индии, Бразилии, странах Юго-Восточной Азии – сопоставима с интенсивностью исследований по этой тематике в промышленно развитых странах. Это связано с большими объемами неиспользуемых промышленных отходов, потенциально пригодных для производства геополлимеров.

Особое внимание развитию технологии геополимеров уделяется в Китае, что связано с потребностью в вяжущих для реализации колоссальных объемов промышленного, транспортного и жилищного строительства в этой стране. Несмотря на то, что в Китае сосредоточено больше половины мирового производства портландцемента и цементная промышленность продолжает демонстрировать высокую динамику роста, китайские исследователи активно занимаются созданием технологий геополимеров. Это связано с возможностью производить такие вяжущие на основе золошлаковых отходов тепловых электростанций и других промышленных отходов.

В промышленно развитых странах со строгим экологическим законодательством золошлаковые отходы ТЭС, шлаки, отходы горной промышленности в большинстве своем находят применение в строительстве и других отраслях. В развивающихся странах, таких, как Китай, Индия, страны Латинской Америки, промышленные отходы могут рассматриваться как сырьевой ресурс для создания подотраслей производства новых видов строительных материалов, в том числе на основе технологии геополимеров. В связи с этим значительных темпов развития крупномасштабных производств следует ожидать в развивающихся странах с быстрорастущей экономикой.

В России имеются большие запасы отходов производства, которые могли бы использоваться при производстве геополимерных строительных материалов по энерго- и ресурсосберегающим технологиям. К числу таких отходов относятся золы ТЭС и доменные шлаки. Однако наибольшее количество потенциального сырья для производства геополимерных материалов образуется в горнодобывающей промышленности. Объемы производства таких отходов составляют десятки миллионов тонн.

Для обозначения геополимерного вяжущего на основе отходов добычи и переработки магматических горных пород в нашей стране иногда используют термин «минерально-щелочное вяжущее». По технологическим и эксплуатационным свойствам это вяжущее не является полным аналогом портландцемента. По ряду свойств геополимерные вяжущие на основе горных пород уступают цементу. Однако уже сегодня данные, полученные при исследовании минерально-щелочного вяжущего, дают возможность разработать его промышленную технологию и заменить цемент при производстве некоторой части номенклатуры сборных железобетонных изделий. Промышленное применение геополимерного вяжущего позволит не только снизить дефицит цемента, но и решить некоторые экологические проблемы горнодобывающей отрасли.

В настоящее время использование геополимерных вяжущих на основе различного сырья не выходит за рамки опытно-промышленного применения. Это вполне оправданно с учетом недостаточной изученности этого материала. Увеличение объемов использования геополимерных вяжущих, применение их для производства ответственных конструкций возможно после получения исчерпывающих знаний о процессах структурообразования, происходящих в них, а также о процессах, протекающих в этих материалах в различных условиях эксплуатации в результате проведения системных исследований всех стадий жизненного цикла геополимеров – от условий образования и свойств сырья до эксплуатационного поведения этих материалов и возможностей их утилизации.

1. ОТХОДЫ ДОБЫЧИ И ПЕРЕРАБОТКИ НЕРУДНЫХ И РУДНЫХ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

Источником минерального сырья является поверхностный слой земной коры, состав которой представлен в основном семью оксидами: 60 % диоксида кремния, 15 % оксида алюминия, 6 % оксидов железа, 6 % оксидов кальция, 4 % оксидов натрия, 3 % оксидов калия и 2,5 % оксидов магния. На долю всех остальных веществ приходится около 3,5 %. Для технологии строительных материалов наибольшее значение имеют горные породы, содержащие оксиды кремния, кальция и алюминия. При подборе сырья для производства геополимеров важным фактором считается высокое содержание оксидов кремния и алюминия [137].

По гинетическим признакам горные породы делят на магматические, осадочные и метаморфические. Земная кора сложена в основном магматическими горными породами, которые могут служить неисчерпаемым источником сырья для производства одной из разновидностей геополимерных материалов – минерально-щелочных вяжущих – и бетонов.

1.1. Магматические горные породы

Магматические (изверженные) породы образовались в результате застывания и отвердения расплавленной магмы, которая представляет собой расплав с температурой 1000...1300 °С. Состав магмы и образовавшиеся из нее горные породы делятся по содержанию SiO_2 на ультраосновные (<45 %), основные (45...52 %), средние (52...63 %), кислые (>63%) (рис. 1.1). По суммарному содержанию щелочей (Na_2O и K_2O) магмы подразделяются на магмы нормального ряда, субщелочные и щелочные. Разделение магматических пород по содержанию SiO_2 имеет большое практическое значение. Так, с уменьшением доли этого оксида в глубинных породах возрастает плотность, понижается температура плавления, породы лучше поддаются полировке, окраска их становится темнее.

Важным классификационным критерием магматических горных пород является суммарное содержание оксидов щелочных металлов – калия и натрия. Расположение горных пород на двойной диаграмме в зависимости от содержания щелочных оксидов и кремнезема показано на рис. 1.2 .

Свойства горных пород определяются свойствами минералов, из которых они состоят. Магматические горные породы сложены в основном пятью группами минералов, по которым производится классификация пород: кварц и другие полиморфные формы SiO_2 (Q), щелочные полевые шпаты (А), плагиоклаз (Р), фельдшпатоиды (F), все остальные минералы – мафиты (М). В наиболее часто встречающихся горных породах присутствуют первые четыре группы. Причем из-за несовместимости кварца и фельдшпатоидов минеральные составы горных пород можно описать

положением на одной из двух треугольных диаграммах, в которых сумма минералов равна 100 %: $Q + A + P = 100$ или $F + A + P = 100$ (рис. 1.3).

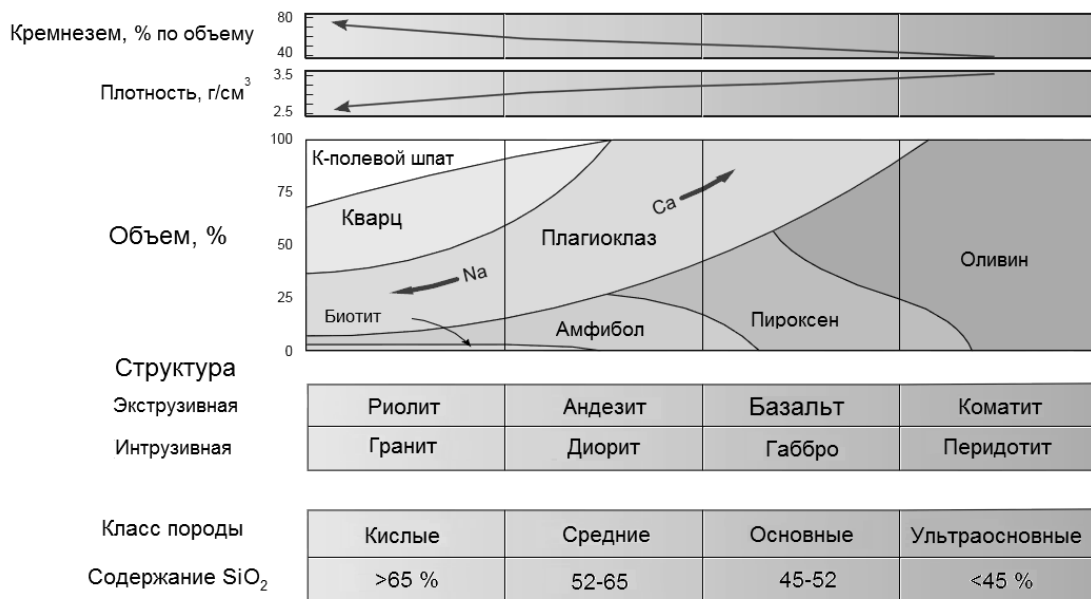


Рис. 1.1. Состав и классификация изверженных горных пород по содержанию SiO₂

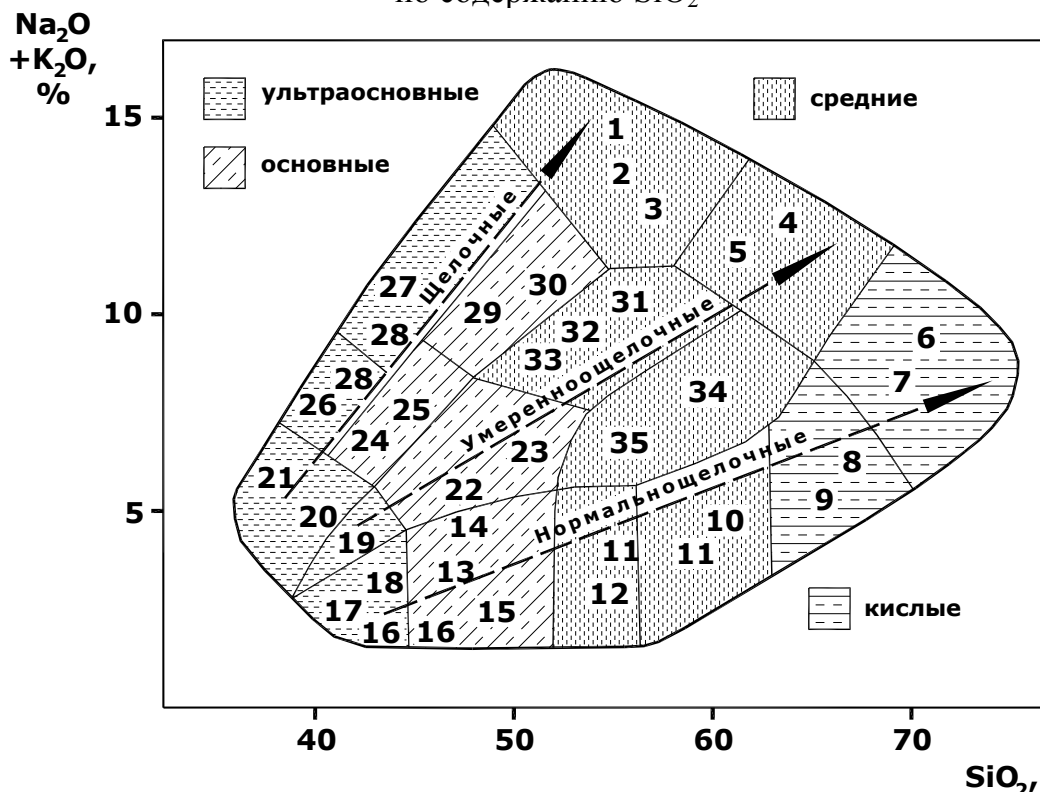


Рис. 1.2. Положение горных пород на двойной диаграмме SiO₂ – (K₂O + Na₂O):
 1 – фанолиты; 2 – щелочные трахиты; 3 – нефелиновые сиениты; 4 – трахиты;
 5 – сиениты; 6 – риолиты; 7 – граниты; 8 – дациты; 9 – гранодиориты;
 10 – андезиты; 11 – диориты; 12 – андезибазальты; 13 – габбро, 14 – оливинные базальты; 15 – базальты; 16 – пикробазальты; 17 – дуниты; 18 – пикриты; 19 – умереннощелочные; 20 – мелилитолиты; 21 – щелочные пикриты; 22 – трахибазальты; 23 – монцогаббро; 24 – щелочные базальты; 25 – щелочные габброиды; 26 – нефелиниты; 27 – фанолитовые нефелиниты; 28 – ийолиты; 29 – фанолитовые тефриты; 30 – полевошпатовые ийолиты

Преобладающие минералы в магматических породах – кварц, плагиоклазы, полевые шпаты, фельдшпатоиды, оливины, пироксены, амфиболы, слюды.

От условий охлаждения магмы зависит структура и свойства горных пород. При медленном охлаждении магмы на большой глубине, в условиях высокого давления, образуются интрузивные (глубинные) породы, для которых характерна поликристаллическая гранитная структура. При быстром охлаждении магмы, излившейся в виде лавы на поверхность земли или близко к ее поверхности, формируются эффузивные (излившиеся) породы. В таких условиях образуются минералы со скрытокристаллической, порфировой или стекловидной структурой. Эти породы в зависимости от условий выхода лавы из глубины земли делятся на массивные и обломочные. К числу эффузивных горных пород относятся риолит, базальт, диабаз, андезит. Эти породы имеют аналоги среди интрузивных пород со сходным химическим составом, но с различным минералогическим составом.

По другой классификации магматические породы делятся на три типа:

1) плутонические, которые представлены полнокристаллическими породами;

2) вулканические с микрокристаллической и стекловидной структурой;

3) гипабиссальные – порфировые породы со скрытокристаллической, неполнокристаллической или тонко- и мелкозернистой структурой.

За исключением экструзивных пород с пористой и пирокластической структурой, магматические горные породы, особенно глубинные, характеризуются низкой пористостью, высокой прочностью, морозостойкостью, стойкостью к истиранию, действию кислот. Из них получают щебень для высокопрочных и морозостойких бетонов, элементы дорожных покрытий, облицовки зданий и архитектурные детали. Из базальта, диабазы изготовляют минеральную вату и каменное литье. Пористые излившиеся породы – пемза, вулканический туф – используются в качестве тепло- и звукоизоляционных строительных материалов. Эти породы наряду с вулканическим пеплом могут применяться как пуццолановые добавки для цемента и воздушной извести.

Горные породы имеют различную стойкость к химическим и физическим воздействиям. При атмосферном и гидросферном воздействии происходит выветривание, или метаморфизация, горных пород. Однако эти процессы протекают в геологическом масштабе времени; поэтому их применение в технологии строительных материалов невозможно. Магматические горные породы с точки зрения технологии безобжиговых строительных материалов следует рассматривать как инертные. Эти породы благодаря своей прочности и долговечности используются после измельчения и фракционирования в технологии бетона в качестве крупного (щебень или гравий) и мелкого (песок) заполнителя. В последние годы после разработки новых высокоэффективных суперпластификаторов в производстве бетона используют новый компонент – тонкий заполнитель

с размером частиц менее 0,1 мм. Этот вид заполнителя получают из пылевидных отходов переработки горных пород или инертных по отношению к цементу производственных отходов, например шлаков.

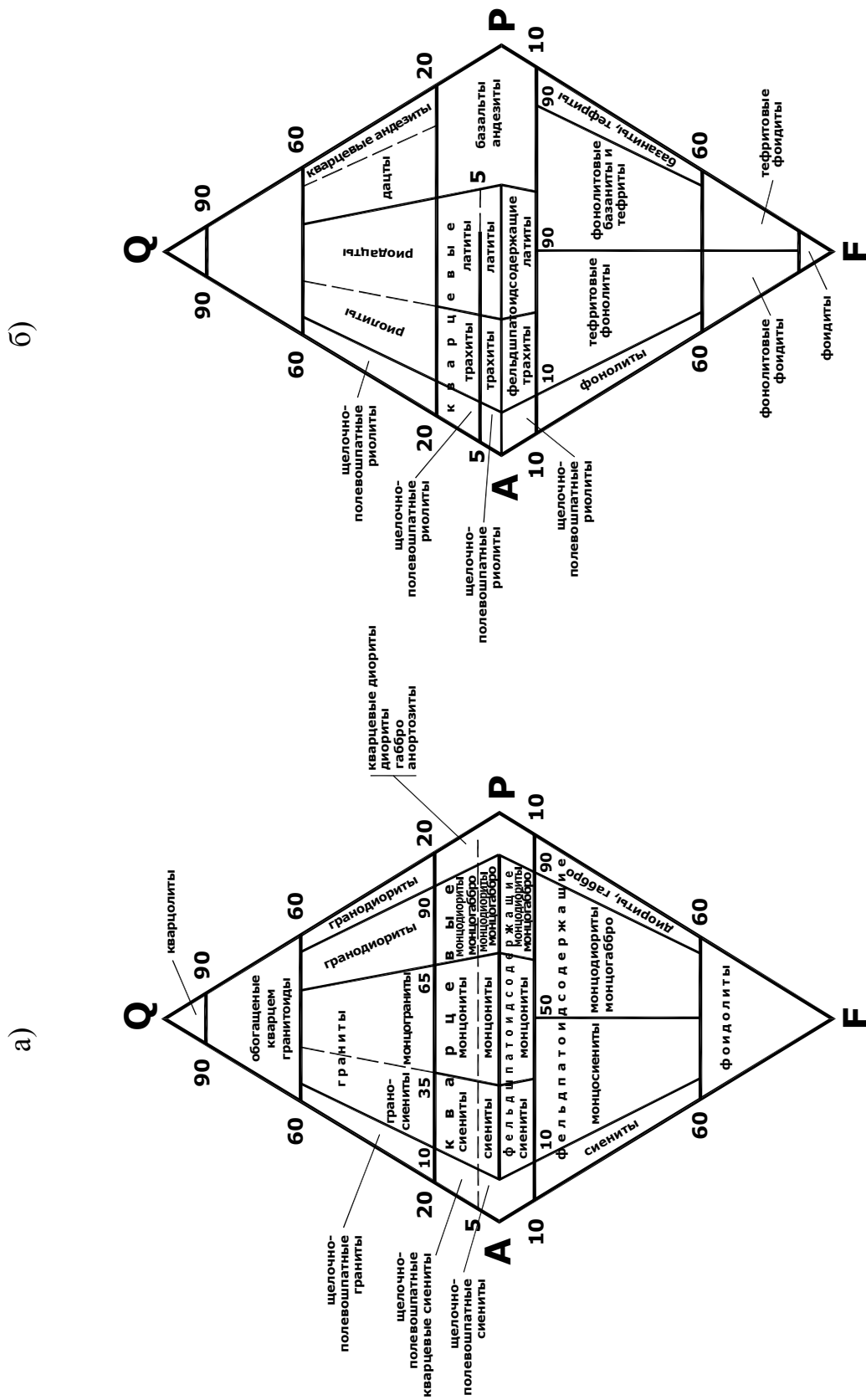


Рис. 1.3. Положение plutонических (а) и вулканических (б) горных пород на диаграмме QAPF

Ключевым свойством магматических горных пород с точки зрения использования в качестве основного компонента вяжущего щелочной активации является способность их минералов реагировать со щелочью и образовывать в результате этой реакции вещество, цементирующее не вступившие в реакцию частицы горной породы. В ходе такой реакции не обязательно, что все минералы породы вступят в реакцию. Как известно, в портландцементе при достижении марочной прочности с водой реагирует только поверхностный слой цементного клинкера толщиной 10...15 мкм, однако этого достаточно для цементирования непрореагировавшей части клинкерных частиц.

Вопрос взаимодействия минералов магматических пород со щелочами и образования цементирующего материала исследован недостаточно.

Как уже отмечалось, магматические горные породы используются в качестве инертного заполнителя в портландцементных бетонах. С учетом того, что гидролизная известь и щелочи в цементном камне, содержание которых может достигать 1 %, создают сильнощелочную среду, можно считать такой заполнитель бетона щелочестойким. Однако иногда отмечается реакция на поверхности заполнителя. Продукт этой реакции – гель, который увеличивается в объеме и создает внутренние напряжения в бетоне. Эти явления наблюдаются в бетоне через несколько месяцев, а иногда через несколько лет после его изготовления, известны как щелочекремнеземистая коррозия. Она приводит к снижению прочности и образованию трещин бетона. Реакция между щелочами цемента и заполнителем более характерна для осадочных пород, содержащих реакционно-активный кремнезем с аморфной, микро- или мелкокристаллической структурой (опал, халцедон, кристобалит, тридимит). Однако щелочная коррозия может развиваться и при использовании магматических вулканических пород, которые содержат стекловатое или мелкокристаллическое вещество (реолиты, дациты, андезиты, трахеандезиты, обсидианы, кварцевые порфиры). Отмечается, что магматические минералы с кристаллической решеткой, имеющей большое количество дефектов, также реагируют со щелочью [139].

В природе взаимодействие между горными породами и растворами различных веществ, в частности щелочей, обуславливает метасоматоз – изменение химического состава породы при постоянном объеме. При этом растворение старых минералов и отложение новых происходят одновременно. Этот процесс может служить основой твердения вяжущих щелочной активации на основе магматических горных пород.

1.2. Характеристика отходов производства щебня для строительных работ

При добыче каменных горных пород и производстве на их основе крупного заполнителя для бетона (рис. 1.4) образуется 22...28 % отходов в виде отсевов дробления фр. 0-5 мм, значительная часть которых не используется и хранится в отвалах. Эти отходы содержат значительное количество пылевидной фракции 0-0,3 мм, которая с точки зрения разработки энерго-сберегающей технологии представляет наибольшую ценность. В связи с тем, что в отсевах дробления может содержаться 5...20 % пылевидных фракций, применение этого отхода дробления без промывки не эффективно.



Рис. 1.4. Функциональная схема производства гранитного щебня [68]

Для выделения крупной фракции из отхода (отсев дробления) используется гидродинамический (рис.1.5) или аэродинамический (рис.1.6) способ. Более эффективен гидродинамический способ, основанный на применении промывочных машин, которые позволяют извлечь пылевидную фракцию с размером частиц менее 0,3 мм, которая затем перекачивается в виде пульпы в пруд-осадитель (см. рис.1.5).

В зависимости от дисперсности отходов дробления щебня предлагается [69] использовать их в различных технологиях, в том числе во вновь разрабатываемых технологиях (рис.1.7).

Полученные при гидро- или аэродинамической сепарации дисперсные фракции отсевов дробления могут использоваться как структурообразующие компоненты – минеральный наполнитель для цемента или компо-

нент сырьевой шихты, а фракции с наноразмерностью – для модификации структуры цементного камня.

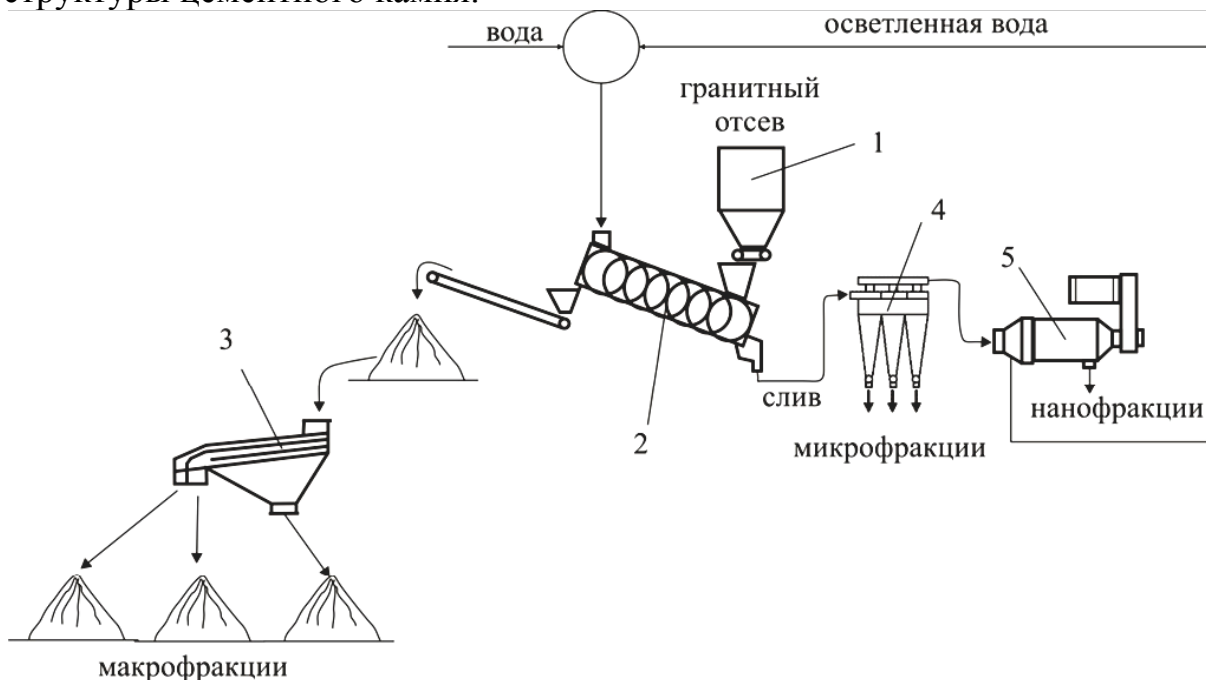


Рис. 1.5. Принципиальная схема гидродинамического способа сепарации гранитных отсевов [69]:

- 1 – расходный бункер исходного отсева; 2 – спиральный классификатор; 3 – инерционный виброгрохот; 4 – батарея центробежных гидрокласификаторов; 5 – декантер

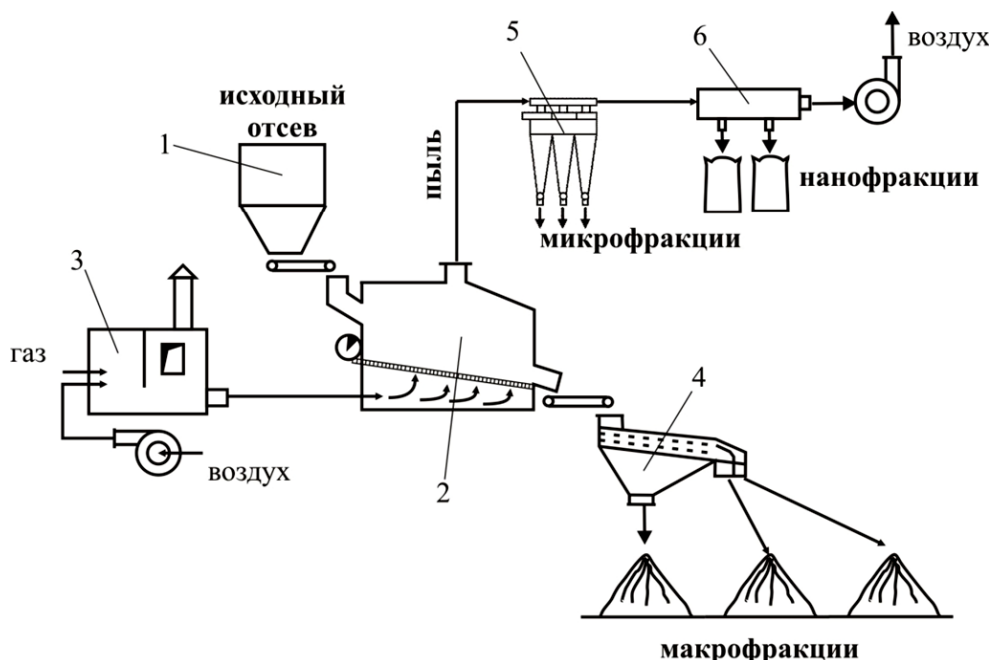


Рис. 1.6. Принципиальная схема сепарации отсевов дробления гранитного щебня аэродинамическим методом [69]:

- 1 – расходный бункер отсева; 2 – аппарат виброкипящего слоя; 3 – топка; 4 – инерционный виброгрохот; 5 – батарея циклонов; 6 – электромасскласификатор



Рис. 1.7. Наиболее перспективные направления использования продуктов переработки гранитного отсева по данным [69]

Перспективным направлением применения дисперсных отходов дробления щебня является производство геополимерных материалов на основе измельченных магматических горных пород, которые являются основным компонентом вяжущего. Кроме основного компонента в состав этих вяжущих входит добавка доменного гранулированного шлака в количестве 15...25 %.

1.3. Условия образования и свойства отходов добычи и обогащения руд

На многочисленных горно-обогатительных комбинатах (ГОК) накопилось огромное количество отходов. Эти отходы можно разделить на два вида – вскрышные породы, которые не содержат полезных элементов, и отходы обогащения руды – хвосты. Использование вскрышных пород не превышает 20 %, что приводит к накоплению этих отходов в отвалах. В настоящее время объемы накопившихся отходов добычи и переработки руд превышает 36 млрд т.

Многие горно-промышленные отходы можно применять в строительной индустрии. Грубозернистые и мелкозернистые фракции каменных вскрышных пород целесообразно использовать как заполнитель для бетона, а тонкодисперсные – в качестве кремнеземистого компонента в силикатных тяжелых и ячеистых бетонах.

На рис. 1.8 приведена схема производства фракционированного крупного заполнителя из отходов ГОК.

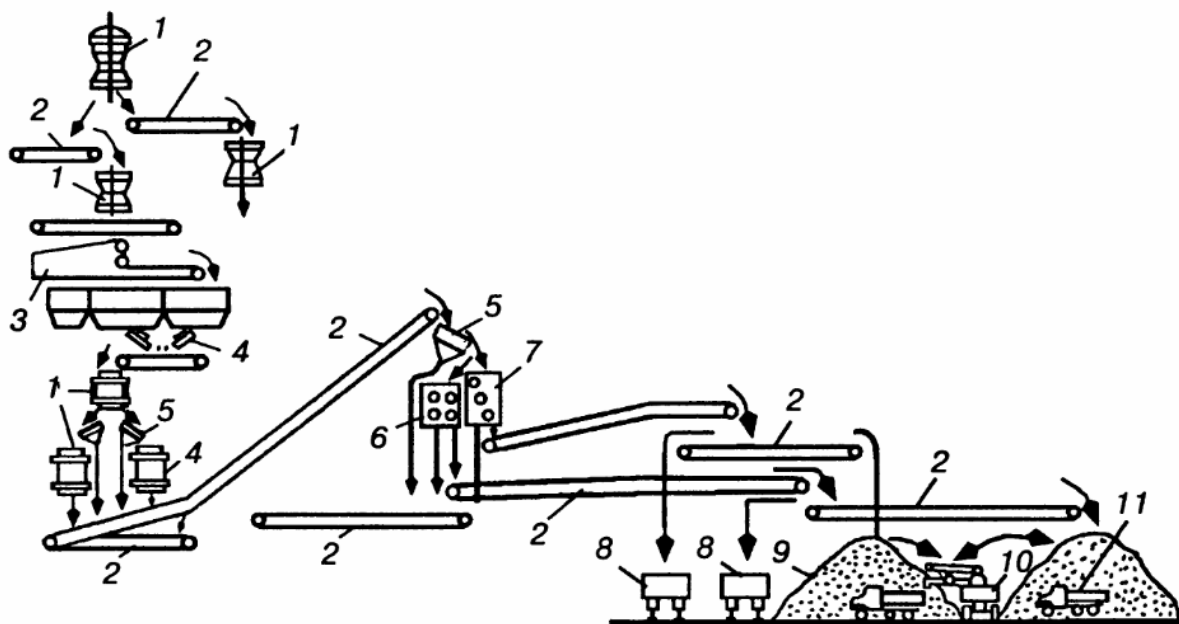


Рис. 1.8. Схема производства строительного щебня из отходов горно-обогатительных комбинатов:

- 1 – конусная дробилка; 2 – пластинчатый питатель; 3 – ленточный конвейер;
- 4 – электровибропитатель; 5 – грохот; 6 – сепаратор;
- 7 – трехбарабанный сепаратор; 8 – железнодорожный вагон;
- 9 – склад щебня; 10 – экскаватор; 11 – автосамосвал

Почти половина общей массы железной руды при обогащении образует отходы (хвосты), представляющие собой кварцевожелезистый песок, включающий частицы размером 0,1...0,5 мм. Минералогическая их часть состоит главным образом из кварца, полевого шпата, кальцита, слюды, каолина. Химический состав отходов обогащения руд цветных металлов представлен в табл. 1.1.

Разработаны технологии обогащения шламовых отходов ГОК, позволяющие получать искусственные пески, однородные по химико-минералогическому составу и качеству. Обогащенные и фракционированные отходы образуются в результате отделения глинистых и пылевидных частиц и зерен крупностью менее 0,14 мм и разделения их на фракции (рис. 1.9). Они должны содержать не менее 55 % кремнезема и не более 15 % соединений железа.

Таблица 1.1

Химический состав отходов ГОК

Побочный продукт	Содержание оксидов, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	П.П.П
Отходы обогащения медных руд	75...80	2...3	10...12	2...4	0,5...0,8	0,7...2,0	1...4	2-4
Отходы обогащения ванадиевых руд	79,0	4,8	5,1	0,5	0,4	1,4	2,4	4,8
Хвосты флюоритовой руды	72,5	5,45	1,08	4,13	0,53	–	2,3	3,2
Хвосты титано-магнетитовой сепарации	47,8	7,32	9,15	20,2	13,5	0,25	–	0,86
Отходы обогащения молибденовых руд	55,6	13,31	8,16	6,83	3,78	0,24	5,62	–

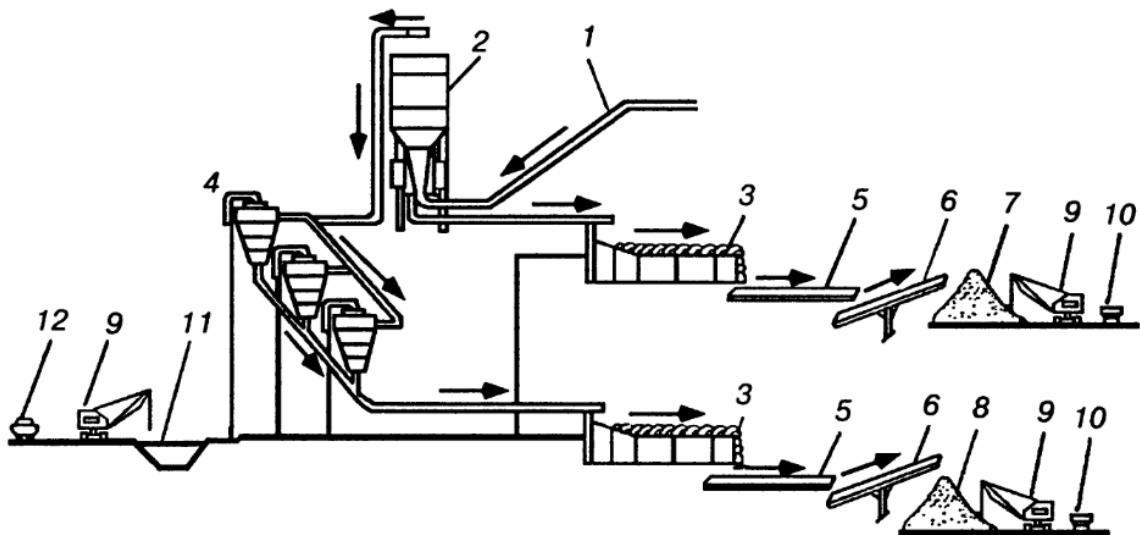


Рис. 1.9. Схема фракционирования отходов обогащения горно-обогатительных комбинатов:

- 1 – пульповод; 2 – гидроклассификатор; 3 – спиральный классификатор;
 4 – центробежный классификатор; 5 – ленточный конвейер;
 6 – поворотный-консольный конвейер; 7, 8 – фракции соответственно 0,6-5 мм и 0,14-0,6; 9 – экскаватор; 10 – железнодорожный состав;
 11 – шламохранилище; 12 – автомашины

Магнетит Fe_3O_4 и гематит Fe_2O_3 , содержащиеся в железистых кварцитах, относятся к потенциально реакционноспособным. Поэтому возможность применения в качестве заполнителей материалов, содержащих такие минералы, должна быть установлена специальными исследованиями.

Отсевы дробления кварцитопесчаника имеют модуль крупности в пределах 3...5. Его зерна угловатой формы с высоким содержанием зерен игловидной и пластинчатой формы, что является причиной более высокой водопотребности смеси.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ГЕОПОЛИМЕРОВ И ОСНОВЫ ИХ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ

2.1. Предпосылки получения геополимеров

Задолго до разработки концепции геополимерных материалов были получены бесклинкерные вяжущие щелочной активации. Активированные щелочью вяжущие – это класс материалов, которые образуются в результате последовательных реакций между щелочным активатором и порошкообразными частицами шлаками или золами алюмосиликатного состава. Такие вяжущие по свойствам сопоставимы с традиционным гидравлическим вяжущим [137].

Davidovits выделяет 4 этапа в развитии химии щелочных алюмосиликатных вяжущих. В табл. 2.1 представлена хронологическая последовательность исследований, проведенных различными авторами в этой области.

Т а б л и ц а 2.1

Этапы развития в химии алюмосиликатных вяжущих

Материалы с цеолитной структурой	Вяжущие щелочной активации (на основе шлака)	Гидросодалит	Геополимер
<i>1930-1939 гг.</i>			
–	–	1934: Olsen (Нидерланды)	–
<i>1940-1949 гг.</i>			
–	1940: Purdon (Бельгия)	–	–
1945: Barrer (Великобритания)	–	1945: Бюро стандартов США	–
–	–	1949: Borchert, Kiedel (Германия)	–
<i>1950-1959 гг.</i>			
1953: Barrer, White (Великобритания)	1953: Trief Cement (США)	–	–
1956: Milton (США)	1957: Глуховский (Украина) грунтосиликаты	–	–
<i>1960-1969 гг.</i>			
–	–	1963: Howell (США)	–
		1964: Берг и др. (Россия)	
		1969: Besson и др. (Франция)	
<i>1970-1979 гг.</i>			
–	–	1972: Davidovits (Франция) Процесс силикации	1976: Davidovits (Франция) терминология
		–	1979: Davidovits (Франция) геополимер

Первые попытки щелочного синтеза цементирующих веществ были предприняты Kuhl в 1930 году, который исследовал сроки схватывания смесей на основе измельченного шлака и гидроксида калия [137]. Впервые вяжущие щелочной активации на основе каолина были получены Olsen в первой половине 30-х годов прошлого века. Для активации каолина применялся карбонат натрия, и твердение проходило при температуре 150 °С [137].

Chassevent в 1937 году изучал реакционную активность шлака в присутствии гидроксида натрия и калия [181].

Первые системные исследования бесклинкерных вяжущих щелочной активации на основе шлака и гидроксида натрия или щелочноземельных солей были проведены Purdon в 1940 году [174]. В результате были получены быстротвердеющие шлакощелочные вяжущие.

В 1945 году Flint при извлечении алюминия из бокситового сырья на одной из промежуточных стадий в результате щелочного синтеза получил содалит [181]. Borchert и Keidel в 1949 получили гидросодалит при активации каолинита концентрированным раствором NaOH при температуре 100 °С [181].

В начале 50-х годов двадцатого века шлакощелочные вяжущие (известные как Trief Cement или вяжущее, полученное при мокром помоле шлака) использовались при изготовлении массивных строительных конструкций [139]. Для производства вяжущих применялся гранулированный шлак в количестве 97 %, 1,5% NaOH и 1,5 % NaCl.

В 1957 году Глуховским были получены вяжущие с использованием низких кальциевых или бескальциевых алюмосиликатных минералов (глин) и растворов щелочных металлов. Он назвал вяжущие «грунто-цементы» и бетон, полученный на его основе, – грунтосиликатом. В зависимости от состава исходных веществ, в предложенной им классификации вяжущие были разделены на 2 группы: щелочные вяжущие $Me_2O - Me_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ и щелочно-земельные вяжущие $Me_2O - MeO - Me_2O_3 - SiO_2 - H_2O$. Фактически он впервые применил термин «щелочные вяжущие». Им было установлено, что продуктами реакции шлакощелочных вяжущих являются гидросиликаты кальция, а у малокальциевых и бескальциевых вяжущих – кальций- и натрий-алюмосиликатные гидраты. Он также выявил, что при щелочной активации горных пород и глинистых минералов образуются натрий-алюмосиликатные гидраты (цеолиты).

В 1960-е годы над синтезом вяжущих щелочной активации работали ученые США и России. Howell получил вяжущее с цеолитной структурой при обжиге каолина (метакаолин) вместо каолинита без образования гидросодалита. Однако промышленное применение эти разработки не получили. Также к этому периоду относятся исследования французских ученых Besson, Caillère и Epen, которые осуществляли синтез гидросодалита из различных слоистых силикатов (каолинит, монтмориллонит,

галлуазит) при температуре 100 °С и использовании высококонцентрированного раствора NaOH [123].

Фирмой Paul Latapie совместно с M. Davidovits в 1972 году было освоено промышленное производство водостойкой керамической плитки на основе глинистого компонента – каолинита и каустической соды при температуре тепловой обработки 150–450 °С без высокотемпературного обжига [135].

В 1972 году в лаборатории Cordi в Saint-Quentin была разработана и запатентована технология получения вяжущих, основанная на геосинтезе [133]. Вяжущее изготавливалось из смеси природных каолинита / кварца (взятых в соотношении 1:1), активированной раствором NaOH. Щелочной активатор получали смешиванием 1-1,5 г воды и 1 г NaOH. Из тщательно перемешанной формовочной смеси под давлением прессования 15 МПа формовались гранулы, которые затем вспучивались при температуре 130...180 °С и давлении 10...30 бар.

Более детальная хронологическая последовательность открытий в области вяжущих щелочной активации была сделана Roy [180] и Li [163] (табл. 2.2). Не менее значимые открытия в области шлакощелочных вяжущих принадлежат и отечественным ученым [1, 46, 48, 40, 29, 93, 105, 72, 47, 50, 85].

Т а б л и ц а 2.2

Этапы развития вяжущих щелочной активации

Год	Автор	Вклад в развитие
1	2	3
1930	Kuhl	Исследовал свойства вяжущих на основе шлака и гидроксида калия
1937	Chassevent	Исследовал реактивность шлака в присутствии гидроксида калия и натрия
1939	Feret	Вводил шлак в цемент
1940	Purdon	Составы щелочь – шлак
1959	Глуховский	Теоретические основы и развитие щелочных вяжущих
1965	Глуховский	Первый применил термин «щелочные цементы»
1979	Davidovits	Применил термин «геополимер»
1983	Forss	Разработал F-цемент (шлак – щелочь – суперпластификатор)
1985	Davidovits and Sawyer	Патент на вяжущее «Pyrament»
1986	Кривенко	Диссертация по системам R ₂ O–RO–SiO ₂ –H ₂ O
1986	Malolepsy and Petri	Активация синтетических мелилитов шлака
1989	Kaushal et al.	Отверждение щелочами токсичных отходов при адиабатических условиях
1989	Majundar et al.	Использование для активации шлака C ₁₂ A ₇
1989	Talling and Brandstetr	Шлак активированный щелочью
1990	Wu et al.	Активация шлакового цемента
1991	Roy et al.	Быстротвердеющие вяжущие щелочной активации
1992	Palomo and Glasser	Кальций-силикатные вяжущие с метаксаолином

Окончание табл. 2.2

1	2	3
1993	Roy and Malek	Шлакоцемент
1994	Кривенко	Щелочные цементы
1995	Wang and Scivener	Микроструктура шлака и шлакощелочного вяжущего
1996	Shi	Исследование прочности, пористости проницаемости шлакощелочных вяжущих
1997	Fernandez-Jimenez and Puertas	Исследование кинетики шлакощелочных вяжущих
1998	Katz	Микроструктура активированной щелочью золы-уноса
1999	Davidovits	Химия и технология геопалимерных систем
1999	Roy	Преимущества и недостатки вяжущих щелочной активации
1999	Palomo	Вяжущее щелочной активации на основе золы
2000	Gong and Yang	Щелочеактивированное вяжущее на основе красного шлама и шлака
2000	Puertas	Щелочеактивированное вяжущее на основе золы-уноса и шлака
2001-2002	Bakharev	Шлакощелочной бетон
2003	Palomo and Palacios	Иммобилизация токсичных отходов.
2004	Grutzeck	Структура цеолита
2006	Sun	Технология алюмосиликатов
2007	Duxson	Технология геопалимеров: текущее состояние
2008	Hajimohammadi, Provis and Deventer	Однокомпонентный геопалимер
2009	Provis and Deventer	Геопалимеры: структура, производство, свойства и области применения
2010	M.R. Wang, D.C. Jia, P.G. He, Y. Zhou.	Влияние температуры обжига каолина на свойства геопалимеров
2010	Daniel L.Y. Kong, Jay G. Sanjayan.	Влияние температуры твердения на свойства геопалимеров
2010	C. Villa, E.T. Pecina, R. Torres, L. Gomez.	Синтез геопалимеров при щелочной активации природных цеолитов
2011	Somna и др.	Геопалимер на основе золы-уноса, активированной NaOH
2011	Elimbi и др.	Влияние температуры обжига на каолиновые глины

В нашей стране первые бесклинкерные вяжущие строительного назначения были получены в тридцатые годы прошлого века в результате щелочной активации металлургических шлаков. В качестве активаторов использовались щелочи, сода, известь, гипс, жидкое стекло. Такие вяжущие нашли применение в малоэтажном жилищном и хозяйственном строительстве тех лет. Из них изготавливались трамбованием или пресованием стеновые блоки (шлакоблоки), которые использовались в

качестве дешевой альтернативы керамического кирпича. Однако полученные в 30-е годы прошлого столетия материалы были маловодостойки и применения в практике не нашли [8, 108].

В конце тридцатых годов двадцатого века А.И. Жилиным [8] было предложено производить плиточный материал из смеси пылевидного кварца, кварцевого песка, опилок, добавки гранулированного шлака и жидкого стекла, которые перемешивались на бегунах. Полученные вяжущие характеризовались прочностью не более 33 МПа. Снижению прочности отчасти способствовала сушка изделий, в результате которой испарялась содержащаяся в смеси вода, предназначенная для твердения.

Активная работа по совершенствованию бесклинкерных вяжущих велась в послевоенный период. Развитию технологий бесклинкерных вяжущих в этот период способствовали увеличение объемов производства металлургических шлаков, постоянный дефицит традиционных строительных материалов и развитие инженерной науки. Именно в этот период В.Д. Глуховским и его сотрудниками путем щелочной активации были получены сначала грунтосиликаты [8], а затем и шлакощелочные вяжущие [9]. Основоположник концепции геополимерных вяжущих Davidovits [132], а также многие другие исследователи этих материалов признают важный вклад В.Д. Глуховского и его сотрудников в развитие вяжущих щелочной активации, исследование механизма твердения которых послужило одной из основных предпосылок создания концепции геополимерных вяжущих.

2.2. Основные этапы развития вяжущих щелочной активации

2.2.1. Строительные материалы на основе грунтосиликатов

Применение бесклинкерных вяжущих взамен цемента было очень актуально в 30-60-е годы двадцатого века, когда в период интенсивного индустриального развития Советского Союза в строительной отрасли отмечался острый дефицит строительных материалов. В этих условиях различными исследователями велся поиск возможности производства недорогих вяжущих на основе промышленных отходов. Создание технологии таких вяжущих рассматривалось в те годы как возможность повышения общего объема производства строительных вяжущих, а не как поиск альтернативы экологически «грязному» производству портландцемента.

Существенными недостатками материала, затрудняющими возможность его промышленного применения, являлись быстрое схватывание смеси вследствие наличия в составе вяжущего жидкого стекла, а также потеря прочности смеси. Отсутствие комплексных исследований в области синтеза вяжущих с активатором – жидким стеклом – и нестабильность технологических свойств вяжущих явились причинами отказа от таких вяжущих.

2.2.2. Шлакощелочные вяжущие и бетоны

Шлакощелочные вяжущие прошли долгий путь развития. В современном понимании шлакощелочные вяжущие впервые были получены и исследованы в конце тридцатых годов прошлого века бельгийским ученым Purdon [174]. В Советском Союзе в 1950-80-е годы В.Д. Глуховским совместно с сотрудниками его научной школы – Р.Ф. Руновой, П.В. Кривенко, Е.К. Пушкаревой, В.И. Гончаром, Г.С. Ростовской, А.Г. Гелевером и др. – были проведены крупномасштабные системные исследования вяжущих на основе доменных гранулированных шлаков, активированных щелочами [8-10, 51, 65, 66, 67, 63, 109, 115]. Результатом этих исследований было получение на основе таких вяжущих высокопрочных, быстротвердеющих, коррозионно-стойких, жаростойких бетонов [10, 51, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**88]. Шлакощелочные вяжущие и бетоны на их основе характеризуются высокой прочностью в сухих и во влажных условиях. Наряду с самостоятельным твердением они способны вступать в химическое взаимодействие с минералами глин и другими алюмосиликатами, присутствующими в заполнителях, что значительно расширяет сырьевую базу бетонов на основе шлакощелочных вяжущих.

В качестве активаторов твердения шлаков возможно использование 6 групп химических соединений [7, 9]: гидроксидов щелочного металла (МОН), слабых солей кислот (M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF), силикатов ($M_2O \cdot nSiO_3$), алюминатов ($M_2O \cdot nAl_2O_3$), алюмосиликатов ($M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2-6) SiO_2$), сильных солей кислот (M_2SO_4). Наряду с силикатами щелочных металлов могут также применяться карбонаты натрия и калия, фтористый натрий и другие соли щелочных металлов, дающие щелочную реакцию и способные реагировать с стеклофазой, которая является активным компонентом гранулированного шлака [114, 116, 118].

К настоящему времени разработаны шлакощелочные вяжущие, которые в зависимости от вида щелочного активатора, дисперсности шлака и условий твердения обладают прочностью от 40 до 150 МПа, морозостойкостью – от 250 до 1000 циклов [9, 87, 114, 83].

Преимуществами бетона на шлакощелочном вяжущем являются его высокая водонепроницаемость, жаростойкость, устойчивость к действию агрессивных сред, незначительные энергозатраты, низкая стоимость сырьевых компонентов, их широкое распространение, а также возможность использования для производства бетона менее качественного заполнителя с повышенным содержанием глинистых и пылеватых частиц.

Повышение долговечности вяжущих и бетонов связано с образованием в структуре материала низкоосновных гидросиликатов кальция и цеолито-подобных новообразований щелочного и щелочно-земельного состава [63, 118].

Учеными научной школы В.Д. Глуховского [63**Ошибка! Источник ссылки не найден.**] установлено, что водонепроницаемость бетона

возрастает за счет уплотнения его структуры с увеличением времени эксплуатации изделий, а также за счет повышения дисперсности шлака и введения в состав шлакощелочного вяжущего добавки глины. Увеличение тонкости помола шлака с 300 до 700 м²/кг также способствует повышению прочности бетона на 40...100 % и снижению коэффициента фильтрации в 6...9 раз по сравнению с бетонами на грубомолотом шлаке (230 м²/кг). Водонепроницаемость бетона зависит от вида активатора твердения. Наибольшей водонепроницаемостью обладают бетоны, которые изготовлены с применением жидкого стекла и при твердении которых образуется большое количество гелевидной составляющей, а прочность таких бетонов может достигать 120 МПа [7, 87].

Известным способом увеличения активности и гидравличности шлакощелочных вяжущих является уменьшение силикатного модуля стекла или повышение концентрации щелочного активатора.

Значительно улучшить свойства шлакощелочных вяжущих позволяет введение в их состав высококонцентрированной керамической вяжущей суспензии кварцевого песка [82]. Эта добавка ускоряет твердение шлакощелочного вяжущего, что обеспечивает стабилизацию структуры материала сразу после формования изделия, что особенно важно при получении ячеистых бетонов, а также производстве изделий из бетона на поточных линиях. Применение суспензии кварцевого песка обеспечивает существенный рост прочности вяжущих при повышенных температурах.

К числу существенных недостатков шлакощелочных вяжущих относят высокую усадку и склонность к усадочному терстинообразованию. Для снижения этих явлений предлагается введение в состав вяжущего расширяющейся добавки на основе фосфогипса [9, 75].

При использовании едких щелочей и содопоташных активаторов получают бетоны, которые уступают по водонепроницаемости и прочности бетонам, изготовленным на жидком стекле [7, 9, 65, 66, 63]. Водонепроницаемость таких бетонов находится в пределах W6...W32, а прочность – 54,0...65,0 МПа при расходе шлака, равном 400...600 кг/м³.

Увеличение продолжительности твердения способствует повышению прочности и плотности шлакощелочных бетонов независимо от условий хранения [9, 63]. Наиболее интенсивный прирост прочности наблюдается при твердении в воде и во влажных условиях. Такие бетоны характеризуются низким водопоглощением – всего 2...5 %.

На основе шлакощелочных вяжущих разработаны составы жаростойких щелочных алюмосиликатных вяжущих [10, 111, 64] из шлаков и зол, обладающие высокими показателями жаростойкости, модуля упругости, низкой плотности, высоким коэффициентом теплопроводности.

Шлакощелочные вяжущие на основе доменного шлака, золы-уноса, боя керамического кирпича (шамота), отвердителя – жидкого натриевого стекла – и газообразователей (ферросилиций и пылевидный кремний) были

использованы для приготовления жаростойких газобетонов плотностью 300...450 кг/м³, с температурой эксплуатации до 800 °С, коэффициентом теплопроводности 0,09...0,13 Вт/(м·°С), термической стойкостью более 30 теплосмен [61].

В результате исследований, проведенных учеными Казанского государственного строительного университета под руководством Р.З. Рахимова, были получены композиционные шлакощелочные вяжущие на основе отходов промышленности и строительной индустрии рядовых марок по прочности, а также высокопрочные с прочностью до 110 МПа, нормально-, быстро- и особобыстротвердеющие, а также бетоны классов по прочности до В80 с морозостойкостью до F 800 и водонепроницаемостью до W25.

Шлакощелочные вяжущие могут использоваться для иммобилизации радиоактивных отходов. Для этого в качестве сырья применяются магнетитово-железистые шлаки цветной металлургии [46, 48, 49]. При твердении таких вяжущих образуется твердотельный продукт – железосодержащие слоистые гидроалюмосиликаты (нонtronит, лимонит), а также гидрогранаты. Наличие водостойких пороодообразующих силикатных минералов обеспечивает долговечность шлакощелочного камня.

Достоинством шлакощелочных вяжущих и бетонных изделий на их основе, как отмечается в научно-технической литературе, является отсутствие существенных деструктивных изменений при длительных эксплуатациях [86]. В частности, в конструкциях рельсовых шпал и брусьев, изготовленных из шлакощелочного бетона, после десяти лет эксплуатации не было замечено признаков разрушения [85].

В последние годы интерес к шлаковым цементам как разновидности бесклинкерных вяжущих вновь начал возрастать. Это связано с более высокой долговечностью бетонов, изготовленных с применением этого вяжущего. Преимуществом шлакощелочного вяжущего является экологический аспект его использования – замена 1 тонны портландцемента на шлаковый цемент позволяет предотвратить выброс в атмосферу 1 тонны углекислого газа [134, 136, 140].

Однако, несмотря на существенные преимущества – более высокую прочность и темпы ее набора, особенно в условиях тепловлажностной обработки при заводском производстве сборных железобетонных конструкций, а также высокую пожаро- и жаростойкость, – шлакощелочные вяжущие и бетоны не получили широкого распространения. Это связано как с организационными причинами (недостаточная проработанность нормативных документов, отсутствие гарантий в стабильности свойств шлака), так и с недостатками самих вяжущих.

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 геополлимерных 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 [11].

2.2.3. Минерально-шлаковые вяжущие и бетоны

Существенными недостатками шлакощелочных вяжущих являются значительные усадочные деформации, склонность к трещинообразованию, возможное образование высолов. Исследования, выполненные в Пензенском ГУАС, показали, что снизить эти негативные явления можно за счет сокращения расхода щелочных активаторов [6, 54, 77]. Для снижения расхода щелочей в этих исследованиях были использованы различные технологические приемы, направленные на уменьшение количества воды затворения при неизменной концентрации щелочного раствора, а также механогидрохимическая активация.

В работах В.И. Калашникова и В.Ю. Нестерова [6, 76] приводятся результаты по механогидрохимической активации и замещению 40...60 % шлака глинистыми горными породами, что позволило им получить глиношлаковое вяжущее с расходом щелочного активатора 2...4 %. Такое уменьшение расхода активатора достигалось за счет сокращения расхода воды при неизменной концентрации щелочи.

В результате проведенных исследований было установлено, что повышение прочности и улучшение других характеристик вяжущих происходит вследствие образования продуктов гидросиликаткальциевого и гидроалюминаткальциевого составов. Существенным недостатком таких вяжущих является жесткая консистенция смеси, из-за чего изделия на основе глиношлакового вяжущего можно формовать только прессованием или вибропрессованием. Кроме того, таким вяжущим свойственна низкая водостойкость.

Впоследствии на основе глиношлакового вяжущего были получены жаростойкие бетоны с прочностью 20...65 МПа и термостойкостью 6...9 циклов, реотехнологические свойства которых также не позволяли формовать из них изделия при виброуплотнении [112].

При замещении шлака высококальциевой золой и глиной в соотношении 50...35:50...65 было получено бесклинкерное глинозольное вяжущее. Вяжущее, изготовленное полусухим прессованием, обладало после ТВО прочностью при сжатии 30...35 МПа, коэффициентом размягчения не более 0,82.

Развитием исследований по минерально-шлаковым вяжущим были работы В.И. Калашникова и О.Л. Викторовой [58, 5], которые использовали в качестве компонентов вяжущего карбонатные горные породы и установили, что бетоны, полученные на основе карбонатно-шлаковых вяжущих, характеризуются стойкостью к воздействию агрессивных сред и обладают прочностью от 40 до 80 МПа.

Следующим этапом совершенствования минерально-шлаковых вяжущих стало получение гравелито- и глауконитошлаковых вяжущих при соотношении шлак: порода 40...60:40...60 % [52, 53, 56]. По данным исследований, выполненных под руководством В.И. Калашникова, именно при таком соотношении шлака и горной породы можно повысить прочность и водостойкость вяжущего. Использование прогрева таких вяжущих при температуре 150...330 °С позволит получить водостойкие вяжущие прочностью до 200 МПа и при более низком расходе шлака. Твердение таких вяжущих происходит по ионно-диффузионному сквозьрастворному механизму массопереноса продуктов гидратации шлака и образовавшейся щелочи в ионной форме, а также цементирования частиц малоактивных горных пород; при использовании высокоактивных горных пород – силицитов, гравелитов – цементирование осуществляется более сложными продуктами совместного взаимодействия шлака и горных пород.

Эффективность замены щелочи на более безопасные содово-щелочные активаторы в минерально-шлаковых вяжущих была доказана исследованиями, выполненными под руководством В.И. Калашникова [74]. Механизм действия этих активаторов основан на взаимодействии гидролизной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$, которая образуется при гидратации вяжущего с кальцинированной содой Na_2CO_3 . В результате этой реакции образуются щелочь NaOH , активирующая твердение шлака, а также кальцит CaCO_3 , который кристаллизуется на поверхности частиц исходной карбонатной породы и упрочняет ее. При воздействии щелочной среды на кремнезем образуется гель кремниевой кислоты, способствующий цементации системы. Прочность каустифицированных силицито- и гравелитошлаковых вяжущих после 28 суток твердения находится в пределах 39...63 МПа. Благодаря этим исследованиям была разработана технология каустифицированных минерально-шлаковых вяжущих.

Развитие представлений о роли минеральных компонентов шлакощелочных вяжущих позволило В.И. Калашникову и его сотрудникам [78] разработать новую концепцию минерально-шлаковых вяжущих. В соответствии с этой концепцией вяжущие классифицируются на:

- минерально-шлаковые с расходом шлака до 60 %;
- геотшлаковые с расходом шлака до 30 %;
- геосинтетические с расходом шлака менее 30 %.

Для получения геосинтетических материалов используются тонкоизмельченные осадочные силицитовые горные породы, как правило песча-

ники, запасы которых в земной коре весьма ограничены. Вещественный состав силицитовых пород представлен в основном оксидом кремния, который находится в аморфном состоянии и легко вступает в реакцию со щелочами. Вяжущие изготавливаются из сверхжестких смесей (В/Т до 0,14), синтез которых осуществляется по двух- и трехстадийной термической обработке при температуре 80...330 °С [53]. Существенным недостатком таких вяжущих, так же, как и глиношлаковых вяжущих, является низкая водостойкость. Для решения проблемы повышения водостойкости разработчики этой технологии предлагают использовать гидроксид алюминия в количестве до 5 % [71]. Увеличение водостойкости вяжущих таким способом позволило повысить коэффициент их размягчения до 0,8...0,9, однако прочность вяжущего при введении в его состав гидроксида алюминия может снижаться в 2-3 раза.

Значительно повысить водостойкость минерально-шлаковых, геошлаковых вяжущих, как показали исследования В.И. Калашникова и его сотрудников, можно с помощью металлоорганических соединений: стеаратов и олеатов кальция, марганца, магния, цинка [55, 70].

В настоящее время строительные материалы на основе минерально-шлаковых, геошлаковых и геосинтетических вяжущих не производятся. Одной из причин невостребованности таких материалов является жесткая консистенция смеси, из-за чего производство изделий возможно только по технологии прессования или вибропрессования. Таким образом, область применения изделий ограничивается только производством стеновых камней, тротуарной плитки и других мелкоштучных изделий. Производство минерально-шлаковых вяжущих сдерживает также отсутствие сырьевых материалов необходимого качества.

2.3. Геополимерные материалы

Изучив опыт различных исследователей, включая В.Д. Глуховского и его сотрудников, по созданию и использованию вяжущих, активированных щелочами, французский ученый Davidovits разработал новую разновидность таких материалов, для которых он предложил использовать термин «геополимер». 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.

Davidovits получил в 1972 году геополимерные вяжущие на основе каолина, обработанного при температуре 750 °С. В дальнейшем были разработаны технологии нескольких разновидностей геополимеров на

основе различных термически обработанных алюмосиликатов природного и промышленного происхождения – полевошпатовых горных пород, шлака, золы и др. Эти вяжущие способны твердеть и набирать прочность как при тепловлажностной обработке, так и в нормальных условиях.

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 [148, 154, 159] и доменного гранулированного шлака [150, 153, 155], 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 [137] 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 [157]. 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 $Si:Al = 1...3$ [133]. 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 [137].

Впоследствии в состав вяжущего на основе горных пород вместо метаксаолина стали вводить полевошпатовые горные породы в количестве 70...30 % добавки шлака [120, 121]. В качестве активатора твердения применялись силикаты щелочных металлов. Существенными особенностями та-

кого вяжущего, благодаря наличию шлака, стало 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, активированные растворами щелочных гидроксидов, твердеющих при 35 °С в течение 72 часов [141]. Для получения геополимеров использовались различные представители алюмосиликатных минералов – орто-дикоольцевые 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 % [137].

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 [158]. Технология получения вяжущего является составной частью технологии производства бетона. Состав новообразований вяжущего представлен алюмосиликатным гелем с соотношением $\text{Si}/\text{Al}=1 \dots 2$, который при полимеризации переходит в цеолитные формы – натриевый шабазит и содалит [186]. 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 $\text{Si}:\text{Al} = 2$. Присутствие добавки шлака вызывает твердение вяжущего при нормальных условиях [185]. По классификации данное вяжущее относится к кальций-калиевым полисилат-силоксон вяжущим.

Также к безопасным вяжущим на основе золы-уноса может быть отнесено вяжущее, которое получено из золы-уноса, активированной силикатом натрия, и твердеет только в условиях тепловой обработки при температуре 90 °С в течение 18 часов [184].

Геополимерные вяжущие на основе золы-уноса обладают [137] следующими свойствами:

- ✓ усадка при схватывании <0,05 %;
- ✓ прочность на сжатие – более 90 МПа через 28 сут, а для быстротвердеющих высокопрочных геополимеров – 20 МПа через 4 часа;
- ✓ прочность при изгибе – 10...15 МПа через 28 сут, а для быстротвердеющих 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 – K_2O 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.

Одной из разновидностей геополимеров является ферросилатное вяжущее, которое получают на основе природного сырья с высоким содержанием железа [137]. 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 [134], 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 метакеолина 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 [137]. 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.

2.4. Минерально-щелочные вяжущие

Одной из разновидностей геополимерных вяжущих являются вяжущие на основе горных пород [137]. В нашей стране для таких вяжущих исполь-

зуется термин «минерально-щелочные» [28, 30, 12] или – реже – «щелоче-минеральные вяжущие» [2, 3]. В качестве сырья для производства таких вяжущих щелочной активации могут быть использованы измельченные магматические горные породы [29, 24, 18, 39, 57]. Некоторые исследователи [2] считают перспективными для получения вяжущих более активные при взаимодействии со щелочными активаторами излившиеся (вулканические) породы, однако на основе глубинных пород также были получены вяжущие с достаточно высокими характеристиками [30, 16, 45, 43].

Измельченные горные породы твердеют при активации комплексным активатором, состоящим из жидкого стекла и щелочи [26, 27]. При введении в состав вяжущего добавки доменного гранулированного шлака оно твердеет как при тепловлажностной обработке, так и в нормальных условиях [18, 20, 13, 19]. Без добавки шлака твердение происходит только в результате прогрева при температуре 60 °С и выше. Существенным недостатком вяжущих без добавки шлака является их низкая водостойкость – при длительном насыщении водой их прочность снижается на 65...85 %, что не позволяет использовать такие вяжущие во влажных условиях [21].

Твердение геополимерных вяжущих на основе магматических горных пород с модифицирующей добавкой – доменным гранулированным шлаком – может происходить под действием комплексного активатора, включающего метасиликат и гидроксид натрия.

Существенными преимуществами минерально-щелочных вяжущих на основе магматических горных пород в сравнении с минерально-шлаковыми, геотлаковыми и геосинтетическими вяжущими на основе осадочных пород является возможность приготовления жестких и малопластичных бетонных смесей, пригодных для формования с помощью виброуплотнения сборных железобетонных конструкций в условиях заводского производства [32]. При этом такие бетоны являются водостойкими в отличие от изделий на основе геотлаковых и геосинтетических вяжущих.

2.5. Механизм твердения геополимеров

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. Сложность исследования механизма твердения вяжущих щелочной активации заключается в следующем:

- для получения вяжущего используются отходы производства, такие как шлаки, золы, состав и свойства которых очень 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.

Некоторые ученые [182] отмечают схожесть состава и некоторых механизмов твердения различных вяжущих, в связи с чем трудно провести четкую границу между различными щелочными вяжущими (рис. 2.1).

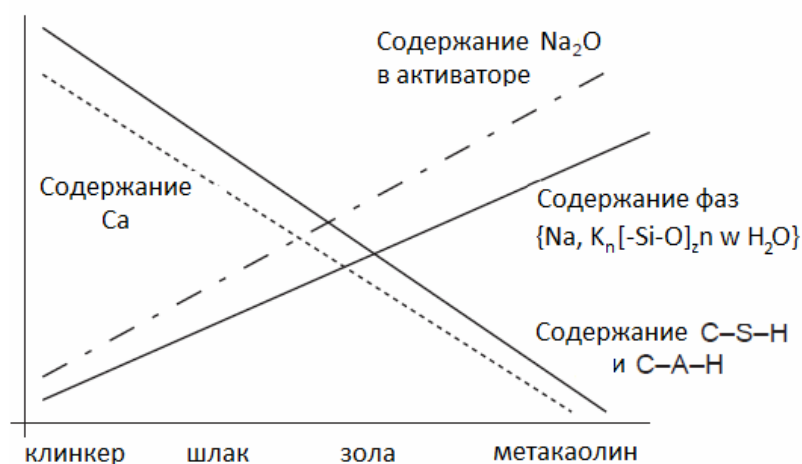


Рис. 2.1. Состав различных материалов, активированных щелочью

Наиболее изучено структурообразование шлакощелочного вяжущего на основе доменного гранулированного шлака. Отмечается, что в высококонцентрированном щелочном растворе соединения Si–O–Si и Al–O–Si разрушаются, а затем переходят в коллоидное состояние. После возрастания количества коллоидных частиц происходит их уплотнение и упрочнение.

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) [137].

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 [181]. 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 [183].

Предполагают [183], что цеолитовые фазы (тоберморит, гидроксодалит) и кристаллические соединения $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 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 [173]. 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 [191].

Установлено, что при активизации доменного шлака раствором гидроксида натрия образуются гидротальцит ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3\cdot(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), кальцит (CaCO_3) и гидросиликат кальция [191]. 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 [191]. Это можно объяснить произошедшей заменой атомов кремния на атомы алюминия в силикатной цепи, образованной тетраэдрами.

Как уже отмечалось, первым материалом, на основе которого получили геополимер, был термически обработанный каолин, который под воздействием щелочи твердел. Davidovits [144] предложил схему процесса поликонденсации, который протекает при твердении геополимера (рис. 2.2).

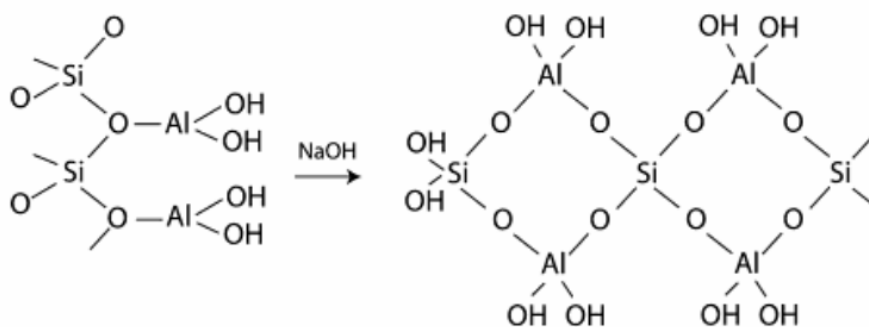


Рис. 2.2. Схема поликонденсации каолинита $\text{SiO}_2, \text{Al}_2(\text{OH})_4$ в щелочной среде

В соответствии с этими представлениями [132, 135, 143, 145, 146, 147], 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.2.3).

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.

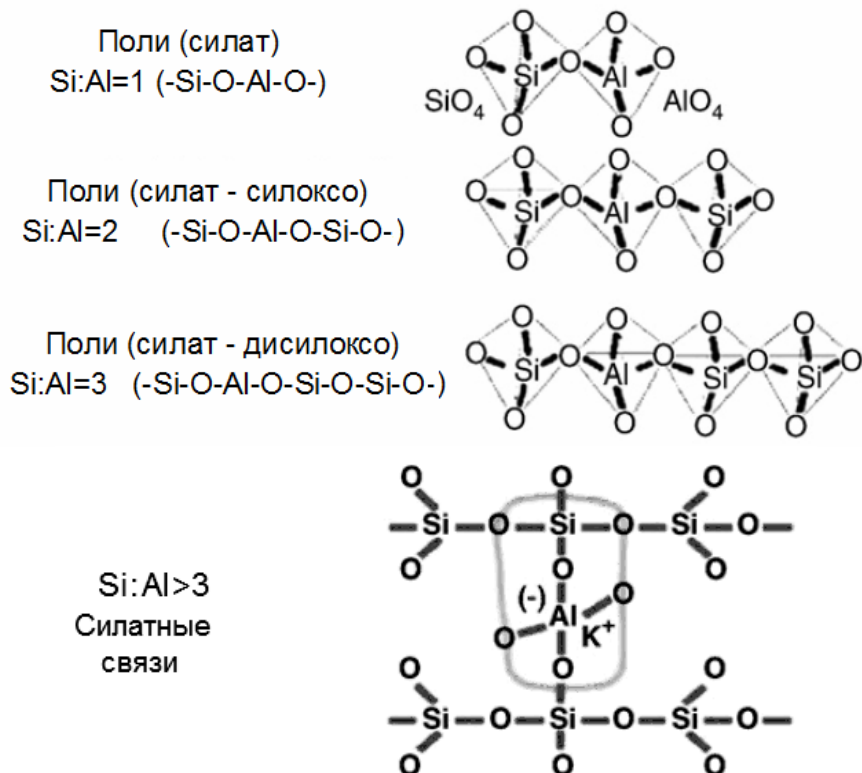


Рис. 2.3. Структурная схема геополимерных соединений

Геополимерные материалы образуются в ходе реакций геополимеризации алюмосиликатных соединений в сильнощелочной среде. Davidovits считает [132], 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 [151, 152], растворение стекловидного алюмосиликата происходит следующим образом: вначале идет обмен ионов H^+ на Ca^{2+} и Na^+ (а), затем гидролиз алюмосиликатных соединений (б), разрушение деполимеризованной стекловидной структуры (в) 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 сотрудники [172] 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. 2.4). 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 [178]. 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.

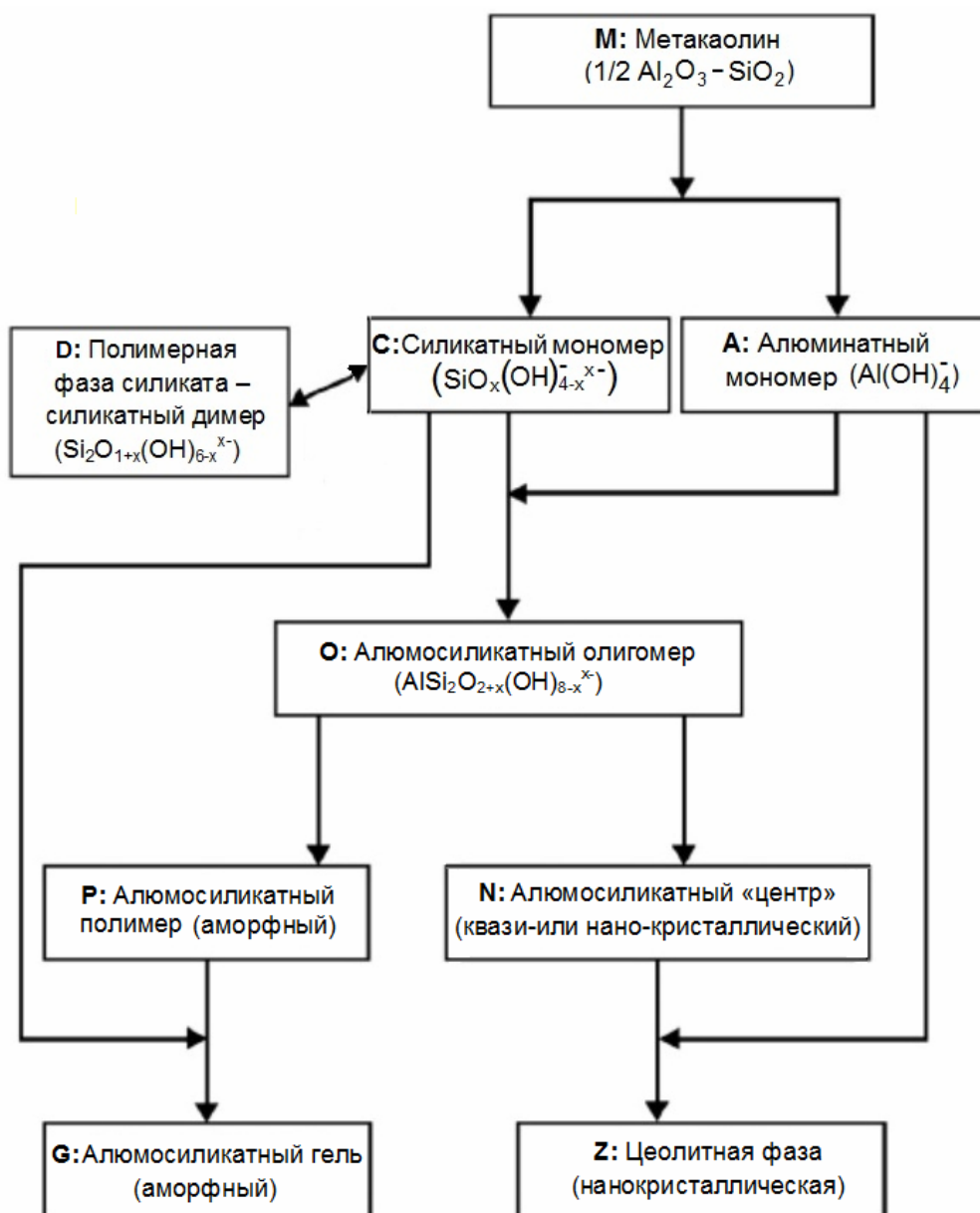


Рис. 2.4. Стадии процесса геополимеризации в соответствии с Provis и др [172]

Рахимовым Р.З. и его сотрудниками проведены системные исследования [92, 96, 101, 104] 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 [89-91, 103-128]. 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 [105]. Образование кальцита происходит за счет вовлечения с воздухом 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 [4]. Среди продуктов взаимодействия шлака с растворимым стеклом, по данным [105], 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 $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3 2\text{SiO}_2 2\text{H}_2\text{O}$ [105105].

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 [105]. 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-щелочно-земельного 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-щелочноземельными соединениями.

Зола при введении ее в состав шлакощелочного вяжущего оказывает значительное влияние на структурообразование. Рахимова Н.Р. отмечает [105], что дисперсная часть золы проявляет активность уже на первой стадии твердения за счет участия в реакции аморфного кремнезема. При этом в жидкую фазу поступает Ca^{2+} , что повышает гидролитическую

деструкцию золы. За счет смещения химического равновесия между оксидами в сторону сохраняется высокая концентрация Na_2O . Полимеральный, полидисперсный и полифазовый составы золы обуславливают ее участие на всех стадиях твердения камня.

Влияние добавки боя керамического кирпича на твердение шлакощелочного вяжущего во многом сходно с влиянием золы в отношении проявления активности аморфного кремнезема. Более высокая концентрация кремнезема в составе боя кирпича по сравнению с золой, наличие кристобалита и полевых шпатов создают условия для формирования дисперсионной среды камня с еще меньшей основностью по сравнению с камнем с добавкой золы. На рис. 2.5 представлены схемы структурообразования композиционных шлакощелочных вяжущих с добавками физически и химически активных наполнителей [105].

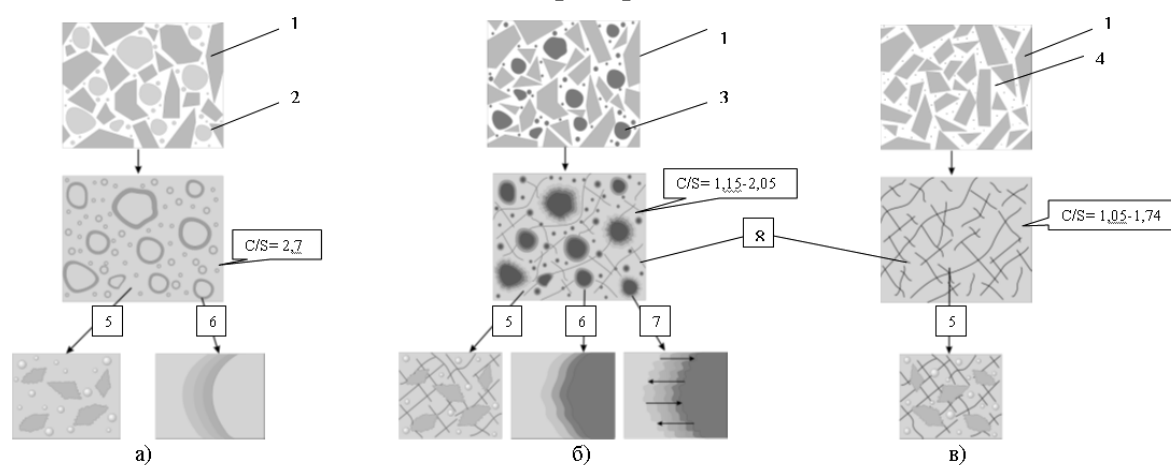
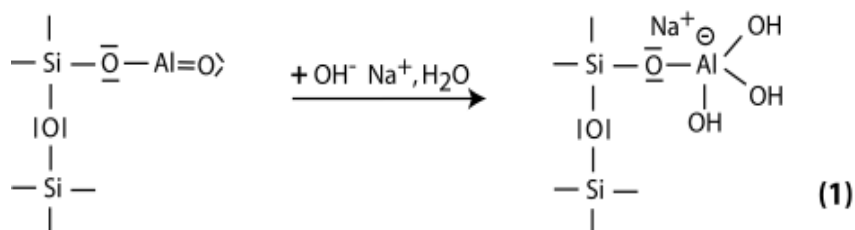


Рис. 2.5. Модели [105] структур и структурных элементов камня КШЩВ с физически активными наполнителями (а), физически и химически активными (б) наполнителями, химически активными модификаторами (в):
 1 – шлак; 2 – физически активная добавка; 3 – физически и химически активная добавка; 4 – химически активный модификатор; 5 – дисперсионная среда; 6 – «развивающийся» межфазный слой; 7 – «взаимопроникающий» межфазный слой; 8 – каркас

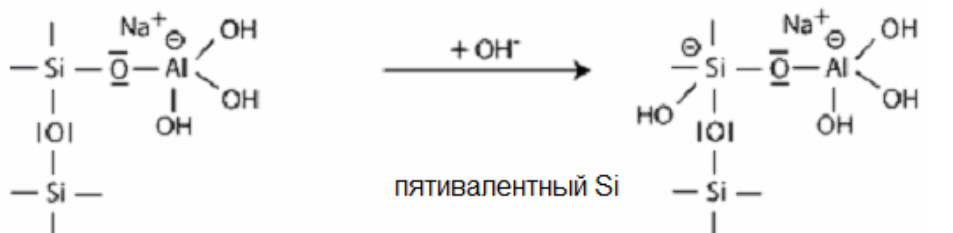
Если на первом этапе создания геополимеров к ним относили только материалы, полученные на основе метакаолина, то затем при исследовании щелочных вяжущих пришли к выводу, что сходные механизмы твердения характерны и для аналогичных материалов на основе золы, шлака, термически обработанных полевошпатных горных пород и других горных пород и техногенных продуктов алюмосиликатного состава.

Проанализировав результаты исследований твердения геополимеров, Davidovits [135] описывает механизм химических реакций, проходящих при их структурообразовании через взаимодействие с NaOH или KOH в 7 стадий:

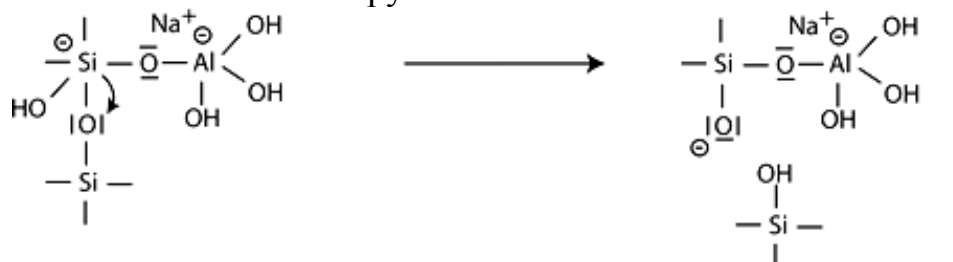
- на первой стадии при начальном взаимодействии со щелочью образуется четырехвалентный Al в боковой группе силатов $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-(\text{OH})_3-\text{Na}^+$:



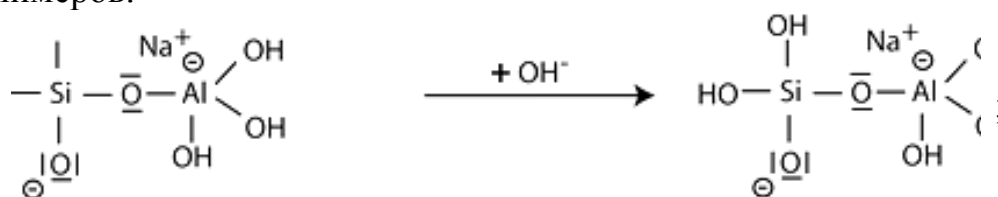
• на второй стадии начинается растворение щелочи с добавлением к атомам кремния гидроксильных групп OH^- , в результате чего увеличивается валентность электронов до пятиковалентного состояния:



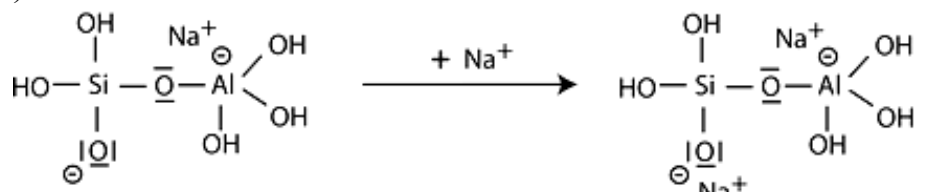
• на третьей стадии происходит отщепление кислорода, содержащегося в силиконе $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, путем передачи электрона от Si к O с образованием, с одной стороны, промежуточных силиановых групп $-\text{Si}-\text{OH}$ и с другой – основных силикогрупп $\text{Si}-\text{O}-$:



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

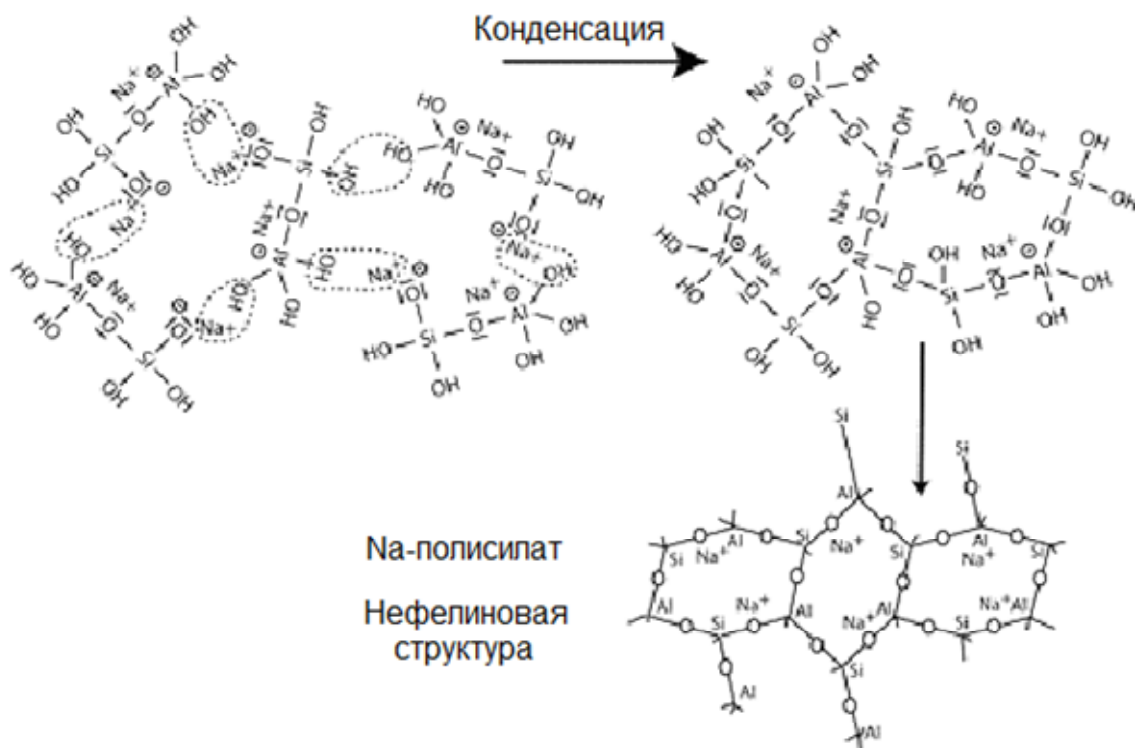


• на пятой стадии основные соединения $\text{Si}-\text{O}-$ вступают во взаимодействие с катионами натрия Na^+ , в результате чего образуются простые (концевые) связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Na}$:

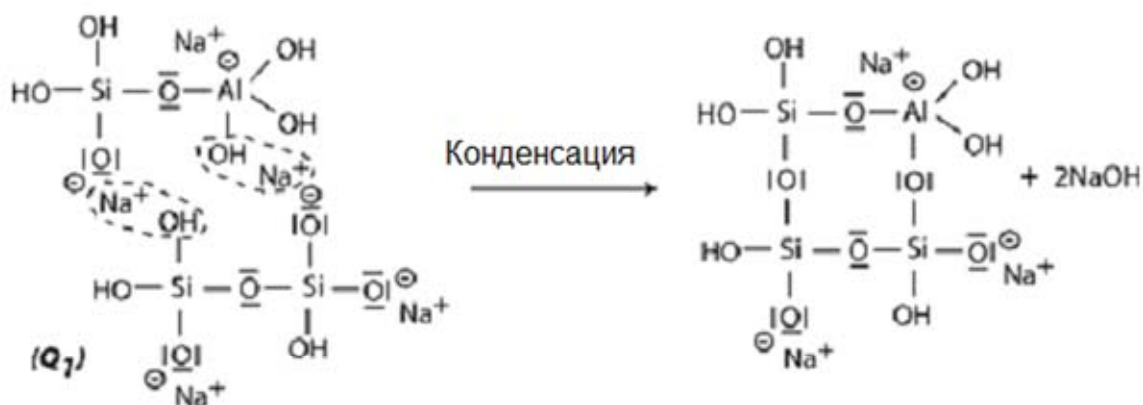


• при использовании в качестве активатора NaOH на шестой стадии происходит конденсация между ортосилатными молекулами, реакционно-активными группами $\text{Si}-\text{ONa}$ и гидроксиалюминатными группами $\text{OH}-\text{Al}$ с

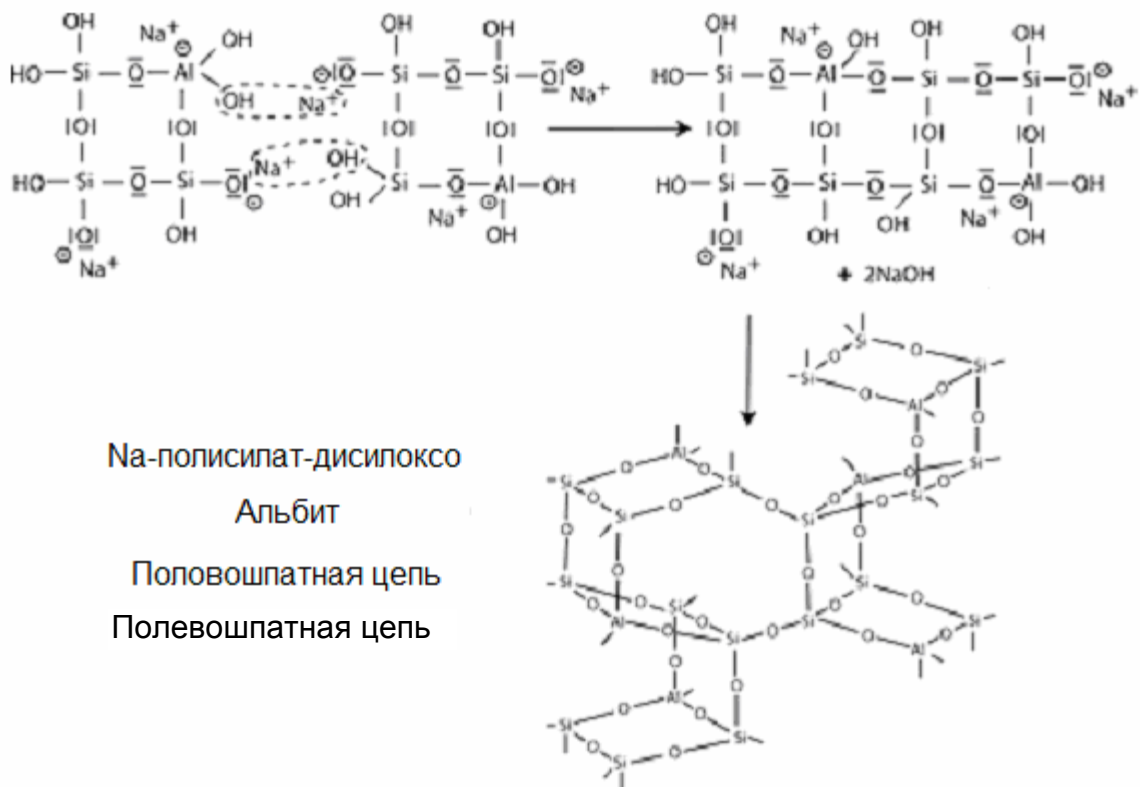
получением NaOH и образованием циклотрисилатных структур, в результате чего щелочь NaOH высвобождается и снова вступает в реакцию поликонденсации с образованием натрий-полисилатных нефелиновых структур:



- 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 оборудования для литейного производства, стекловолокна;
- 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 наиболее перспективная ресурсосберегающая альтернатива портландцемента. Существенными достоинствами геополимеров являются их высокая прочность, плотность, водостойкость, тепло- и термостойкость, коррозионная стойкость. Однако на сегодняшний день наиболее значимое преимущество таких вяжущих заключается в возможности использования многотонажных промышленных отходов, что является основой ресурсосбережения в их производстве и применении.

3. ТЕХНОЛОГИЯ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

3.1. Сырье для получения геополимеров и других вяжущих щелочной активации

Измельченные магматические горные породы (граниты, базальты, габбро-диабазы и др.) при затворении их растворами щелочей или растворимого стекла способны твердеть и набирать прочность 30...50 МПа. Однако такие вяжущие мало используются в производстве строительных материалов. Это связано прежде всего с низкой водостойкостью вяжущих, коэффициент размягчения которых находится в интервале 0,1...0,4. Значительно улучшить свойства вяжущих позволяет введение в состав вяжущего 10...25 % доменного гранулированного шлака. В связи с этим шлак можно считать важным компонентом вяжущего.

3.1.1. Требования к доменному шлаку для получения геополимерных вяжущих

Среди всего многообразия металлургических и других видов шлаков практическое значение для получения вяжущих имеет доменный шлак. Этот отход выплавки чугуна обладает сходным с портландцементом химическим составом, но в нем меньше содержится CaO и больше SiO₂. Минеральный состав шлаков зависит не только от валового содержания оксидов. На образование минералов значительное влияние оказывает скорость охлаждения шлака. При медленном охлаждении образуются так называемые отвалы, а при быстром – гранулированные.

Доменный шлак применяется для получения бесклинкерных вяжущих щелочной активации. Кроме того, он используется в качестве модифицирующей добавки в геополимерных вяжущих на основе золы ТЭЦ и минерально-щелочных вяжущих. 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, ранкита 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 само-

произвольно превращаются в порошок. Это явление обусловлено полиморфным превращением моноклинического двухкальциевого силиката $\beta 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ в ромбический $\gamma 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, происходящим при температуре ниже 525°C и сопровождающимся уменьшением плотности.

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 SiO_2 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 $4\text{--}6\%$ MgO и до $5\text{--}10\%$ Al_2O_3 , обнаруживают обычно двухкальциевый силикат ($\beta\text{C}_2\text{S}$, $\gamma\text{C}_2\text{S}$), ранкинит и мелилит.

Главными фазами в шлаках, содержащих $6\text{--}8\%$ MgO и $15\text{--}20\%$ Al_2O_3 (шлаки уральских металлургических заводов), являются преимущественно мелилит с преобладанием окерманитовой составляющей, а также ларнит C_2S и анортит $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$. Кроме того, в шлаках встречаются псевдоволластонит $\alpha\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, мервинит $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$, монтичеллит $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$, 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 (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Mn^{2+} и других катионов-модификаторов), 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 $(\text{SiO}_4)^{4-}$, $(\text{AlO}_4)^{3-}$ 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 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ могут образовывать политетраэдрические цепи типа $[(\text{SiO}_3)^{2-}]_n$, $[(\text{Si}^2\text{O}^5)^{2-}]_2$ и т.п. В них кремнекислородные тетраэдры могут замещаться тетраэдрами $(\text{AlO}_4)^{5+}$ и др. Катионы-модификаторы и комплексные силикатные анионы с общей формулой $(\text{Si}_x\text{O}_w)^{z-}$ 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 $(\text{SiO}_4)^{4-}$, $(\text{AlO}_4)^{6-}$, 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+} , $(\text{OH})^-$ и $(\text{SO}_4)_2$, 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.

3.1.2. Требования к золам-уноса для получения геополимеров

Как отмечалось ранее, для производства геополимерных вяжущих в настоящее время во всем мире широко используются золы ТЭС. Экономическая целесообразность применения в технологии геополимеров золы обусловлена высокими объемами накопления этого отхода и незначительным ее использованием в технологии портландцемента. Золо-уноса представляют собой дисперсные частицы минеральной части угля или горючего сланца, прошедшей 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 этого материала – 200...600 м²/кг является причиной проявления вяжущих свойств золы.

Золоы обладают определенной гидравлической активностью, т.е. они способны при нормальной температуре связывать оксид кальция. Активность золы проявляется в наиболее тонких фракциях и возрастает при увеличении содержания стекловидной фазы. Стекло в щелочной и сульфатной средах легче гидратируется при повышении содержания глинозема. Пониженной гидравлической активностью характеризуются кислые золы и шлаки. Активность зол, как и шлаков, резко увеличивается при гидротермальной обработке.

Зола на протяжении нескольких десятилетий использовалась в качестве минеральной добавки к цементу или компонента известково-золяного вяжущего автоклавного твердения. Применение золы в технологии геополимерных вяжущих позволяет значительно увеличить сырьевую базу их производства.

Важным показателем качества зол является содержание реакционно-способного оксида кальция. По этому показателю золы делятся на основные с содержанием реакционноспособного оксида кальция не менее 10 % и кремнистые (кислые) с содержанием оксида кальция менее 10 %. Золоы должны содержать не менее 25 % реакционного SiO₂.

В зарубежной практике золы делятся на два класса – F и C. Содержание в них оксида кальция менее и не менее 10 % соответственно.

По данным Американского общества по испытанию материалов, низкокальциевая зола-унос класса F более предпочтительна, чем высококальциевая зола-унос класса C. Установлено, 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, 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, проведенного на двух видах зол-уноса с высоким содержанием CaO, было установлено, что высокое содержание этого компонента позволило уменьшить микроструктурную пористость и увеличить прочность вяжущего.

Содержание несгоревшего угольного остатка является важным фактором, влияющим на механические свойства геополимерных вяжущих. Однако требования к содержанию этого снижающего качество золы компонента для производства геополимера менее жесткие, чем 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 %. Результаты испытания золы, содержащей до 80 % аморфного алюмосиликата (до 80 %) и 23 % несгоревшего угля, показали, что она не может быть использована в производстве армированного бетона. Однако эта зола с успехом применяется для синтеза геополимера.

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.

Для производства геополимерного вяжущего и бетона на его основе авторы применяли золу-унос, содержащую около 80 % частиц с размером менее 50 мкм [160, 170].

Известно, что для изготовления вяжущих на основе золы могут применяться и сланцевые золы, характеризующиеся нестабильными качественными характеристиками; поэтому их целесообразно сепарировать на отдельные фракции. Для производства местных сланцезольных вяжущих применяют мелкие и мельчайшие фракции, размер зерен которых не превышает 30 мкм. Удельная поверхность мелких фракций достигает 250 см²/кг,

а мельчайших – до $500 \text{ см}^2/\text{кг}$. С повышением дисперсности в золе уменьшается содержание свободного оксида кальция, снижается водопотребность и растет гидравлическая активность.

Активность сланцевой золы зависит также от содержания и состава стекловидной фазы, образовавшейся из расплава при сжигании сланца. Активность выше у зол с большим содержанием глинозема и кремнезема в стекловидной фазе. При обычных температурах сланцевозольные вяжущие твердеют медленно, и соотношение 7-суточной прочности к 28-суточной у них составляет всего $0,15 \dots 0,3$. Ускорить процесс твердения можно повышением температуры среды и введением добавки цементного клинкера. При значительном содержании в сланцевой золе свободного СаО повышения активности и устранения неравномерности изменения объема можно достичь введением в золу до 20 % кислых гидравлических добавок.

Для производства геополимерного вяжущего на основе золы в качестве модифицирующего компонента может использоваться доменный гранулированный шлак, доля которого в вяжущем достигает 50 % и более. При таком высоком содержании этого компонента вяжущее считается 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.

Положительная роль шлака была установлена отечественными учеными при производстве золошлаковых вяжущих. По данным К.В. Гладких, совместный помол зол и шлаков с активизирующими добавками повышает активность вяжущих веществ и увеличивает прочность изделий. При использовании в качестве активатора извести шлакозольные вяжущие твердеют при нормальных условиях.

Важную роль в процессе полимеризации играет вид щелочного активатора. В качестве щелочного активатора используются растворы, содержащие гидроксид натрия NaOH или гидроксид калия KOH, а также силикат натрия или силикат калия. Для активации твердения некоторых геополимеров с успехом применяют карбонат калия и лимонную кислоту. 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.

Palomo и др. [164-169] к числу факторов, влияющих на прочность при сжатии, относят вид щелочного активатора, температуру твердения и продолжительность твердения. Другие исследователи считают, что на прочностные свойства большее влияние оказывают параметры полимеризации, такие, как молярное отношение Si/Al, характеризующее содержание в алюмосиликатных минералах каолинита, вид щелочного активатора – K(Na), содержание воды и температура твердения [130, 131]. Использование жид-

кого стекла позволяет повысить механическую прочность и модуль упругости, однако может привести и к отрицательным результатам, влияющим на матрицу/заполнитель и матрицу/армирующий элемент [156]. Было установлено, что наибольшее влияние на прочность при сжатии геополимерного бетона на основе золы-уноса оказывает отношение H_2O/M_2O , в то время как отношение Na_2O/SiO_2 влияет незначительно. С увеличением отношения H_2O/M_2O , то есть содержания воды, уменьшается прочность при сжатии геополимерного бетона [124].

Авторы работы [126, 160] 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.

Экспериментами, проведенными авторами [171], 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 [124] 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 метаксаолина, активированных растворами щелочных силикатов, предпочтительно твердение при тепловой обработке [159, 162, 119, 170, 177, 187]. Эффективность тепловой обработки таких вяжущих повышается с увеличением температуры и продолжительности твердения. В различных источниках [149, 160, 161] 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, рекомендуются 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 [154], 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 метаксаолина рекомендуется

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. [160, 161] отмечают, что прогрев при повышенной температуре в течение длительного времени может привести к разупрочнению твердеющего материала. Palomo, Grutzeck, and Blanco (1999), исследовавшие геополимерное вяжущее на основе золы-уноса, подтвердили, что температура твердения 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 [124], 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.

3.1.3. Сырьевые материалы для получения геополимерных вяжущих на основе каолина и метакаолина

Для получения геополимерных вяжущих в качестве алюмосиликатного сырья традиционно применяют каолины, метакаолины. Кроме того, в некоторые составы вводят добавки в виде золы и шлака. Метакаолин получают обжигом каолина при температуре 750...900 °С в течение 4...8 часов. Введение золы при обжиге каолина позволяет сократить время обжига, необходимое для получения реакционноактивного метакаолина, до нескольких минут [125, 128, 190].

В соответствии с данными Xu и Deventer [192], в качестве сырьевых материалов подходят и отдельные разновидности алюмосиликатных минералов, такие, как ортодиколевые силикаты (альмандин, гроссуляр, силлиманит, андалузит, кианит), цепочные силикаты (сподумен, авгит), слоистые и каркасные силикаты (иллит, цельзиан).

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 [137]:

✓ 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).

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 гидроксидами 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 происходит повышение его реакционной способности, в результате чего увеличивается его водопотребность, пористость и снижается прочность вяжущего.

Установлено [125], 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 активизаторами 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 и соотношение $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} \approx 10$.

3.1.4. Сырьевые материалы для получения геополимерных вяжущих на основе магматических горных пород

Основным компонентом геополимерных вяжущих на основе магматических горных пород (минерально-щелочного вяжущего) являются измельченные магматические горные породы алюмосиликатного состава, твердение которых активируются щелочными материалами [39, 25]. В зависимости от реакционной активности магматических пород будет варьироваться активность вяжущего [34-42].

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 мокром обогащении 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, как уже отмечалось в первом разделе, 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. 3.1).

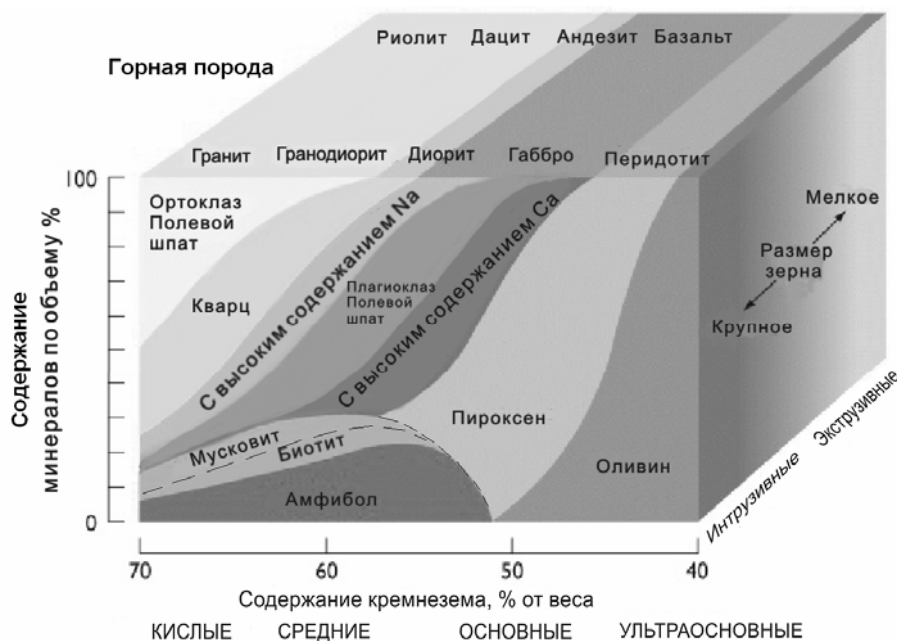


Рис. 3.1. Содержание в типичных глубинных и излившихся породах минералов и кремнезема

Глубинные интрузивные породы характеризуются поликристаллической гранитной структурой (рис. 3.2), 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. 3.2). 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.

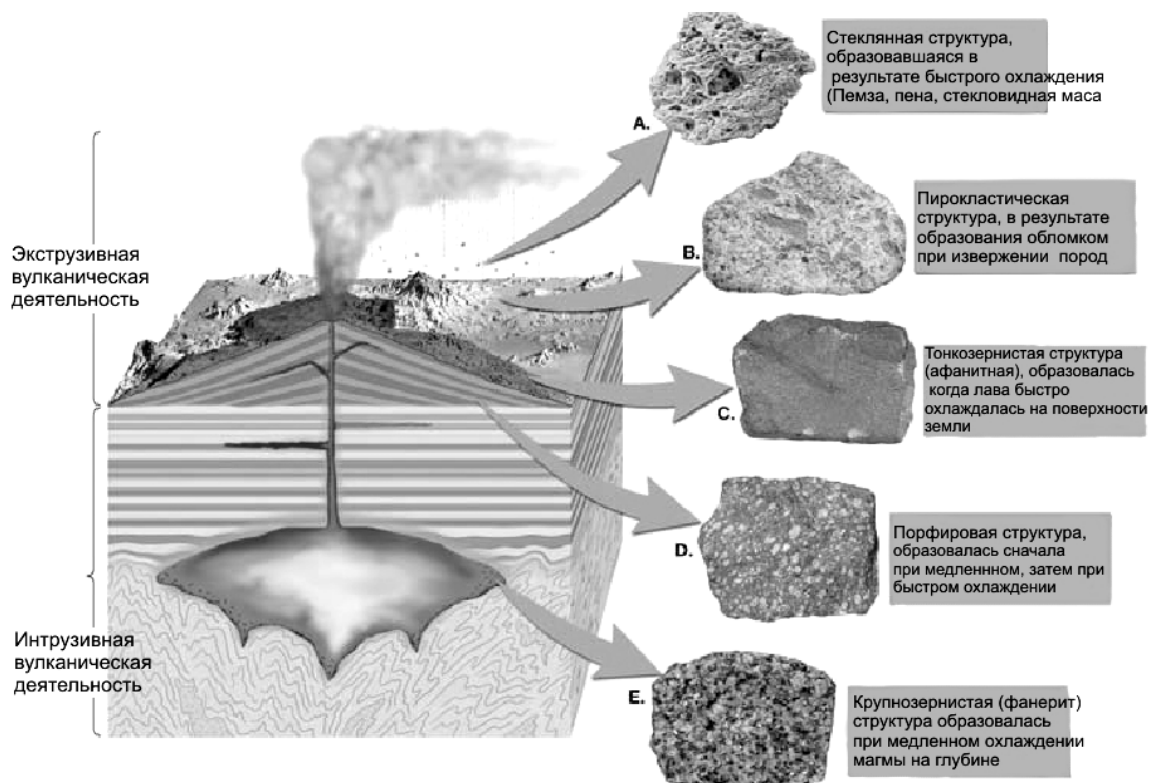


Рис. 3.2. Влияние условий образования на структуру экструзивных и интрузивных магматических горных пород

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. [29, 24, 39], показали, что в качестве сырья для получения минерально-щелочных вяжущих подходят граниты различных месторождений (Павловского и Хребетского месторождений, розовый, гранит с роговой обманкой, гранит биотитовый, гранит плагиоклазовый), перидотит, базальт, гранит, 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 [40, 34].

В производстве минерально-щелочных вяжущих, как и шлакощелочных вяжущих, необходимо применять быстроохлажденные гранулированные шлаки, а не медленноохлажденные отвальные. 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.

3.1.5. Требования к активаторам

Для активизации процессов твердения вяжущих щелочной активации применяются гидроксид натрия технический, гидроксид калия, натриевое, калиевое, калий-натриевое жидкое стекло, кальцинированная сода.

В соответствии с ГОСТ 2263–79, едкий натр (гидроксид натрия) представляет собой твердые чешуирированные или плавленые частицы либо раствор гидроксида натрия. При использовании гидроксида натрия в твердом состоянии в нем должно содержаться чистого гидроксида натрия 94...98,5 %. Содержание остальных веществ, таких, как углекислый натрий, хлористый натрий, Fe_2O_3 , окислы железа и алюминия, кремниевая кислота, сульфат натрия, не более, %: 0,8...1; 0,05...3,5; 0,004...0,03; 0,02; 0,02; 0,03...0,4; 0,035...0,06 соответственно. При использовании гидроксида натрия в виде раствора в нем должно содержаться не менее 42...46 % гидроксида натрия, 0,5...2,0 % углекислого натрия, 0,05...3,8 % хлористого натрия, 0,0015...0,2 % Fe_2O_3 , 0,02...0,05 % окислов железа и алюминия, 0,008...0,5 % кремниевой кислоты, 0,003 % сульфата натрия.

При использовании гидроксида калия необходимо, чтобы он удовлетворял требованиям ГОСТ 9285–78 и был в виде твердых чешуирированных или оплавленных частиц с содержанием чистого гидроксида калия не менее 95 %, а также в виде раствора гидроксида с содержанием гидроксида калия не менее 54 %. Количество остальных примесей в гидроксиде калия должно быть, не более, %: калия углекислого – 0,4...1,5, хлоридов – 0,7...0,8, натрия по NaOH – 1,5...2 и др. – 0,1...0,3.

Для активации процесса твердения минерально-щелочных вяжущих применяется жидкое стекло на натриевой или калиевой основе, изготовленное путем обжига смеси при температуре 1300...1400 °С, состоящей из

кварцевого песка и соды или поташа. Полученное стекло после дробления растворяют в воде запариванием в автоклавах при давлении 0,8...1,2 МПа и температуре 150...180 °С.

Изучая геополимеры, полученные из различных горных пород, обнаружили, что при использовании щелочного активатора NaOH горные породы обладают лучшей растворимостью, чем при использовании активатора KOH.

Жидкое стекло на натриевой основе, соответствующее требованиям ГОСТ 13078–81, представляет собой густой раствор желтого или серого цвета без механических включений и имеет следующие характеристики: массовая доля оксида двуокиси кремния – 22,7...36,7 %; массовая доля оксида натрия – 7,9...13,8 %, массовая доля нерастворимого в воде остатка – не более 1,8 %; силикатный модуль – 2,3...3,6; плотность при 20 °С – 1,45...1,5 г/см³.

Жидкое стекло на калиевой основе в соответствии с ГОСТ 18958–73 характеризуется следующими показателями: массовая доля оксида двуокиси кремния – 20...26 %; массовая доля оксида калия – 10,2...12,5 %, массовая доля нерастворимого в воде остатка – не более 1,8 %; силикатный модуль – 2,5...4,0; плотность при 20 °С – 1,3...1,4 г/см³.

С экономической точки зрения предпочтительно жидкое стекло на натриевой основе, так как его стоимость в 3-4 раза ниже стоимости калиевого жидкого стекла.

Реализуемое промышленностью жидкое стекло имеет высокий силикатный модуль, а многочисленными исследованиями было установлено, что в вяжущих щелочной активации предпочтительно применение низко-модульного жидкого стекла. В связи с этим более простым и недорогим способом снижения силикатного модуля жидкого стекла, без применения энергоемкого запаривания в автоклавах, является разбавление обычного жидкого стекла раствором щелочного гидроксида до требуемого силикатного модуля. В этом случае подходит применение раствора гидроксида. Как правило, в технологии геополимеров и минерально-щелочных вяжущих силикатный модуль жидкого стекла составляет до $M_c=1,1...1,4$.

В качестве активатора вяжущего может использоваться кальцинированная сода (ГОСТ 10689), которая в зависимости от сорта содержит не менее 87...96,5 % углекислого натрия при содержании остальных примесей, не превышающем 3,6...13,2 %.

3.2. Технологические свойства смесей

Геополимерные смеси в зависимости от состава компонентов подразделяются на быстротвердеющие и медленнотвердеющие. Были получены быстротвердеющие геополимерные смеси, твердение которых наступило через 60 минут [137]. При использовании в качестве сырья доменного гранулированного шлака совместно с добавкой метакаолина было

установлено [193], что продолжительность твердения зависит от температуры твердения, вида щелочного активизатора и состава. Время схватывания геополимерного теста составляет 15...45 мин при температуре ТВО=60 °С. Эксперименты Hardjito и его соавторов [159] показали, что геополимербетонная смесь схватывается не раньше, чем через 120 минут после затворения. В течение этого времени не было зафиксировано оседания и видимого разрушения. Чем больше в сырье содержится СаО, 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 [124].

Jaarsveld с соавторами [160] отмечают, что активность и сроки схватывания и твердения зависят от вида золы-уноса. Зола-унос с высоким содержанием СаО обладает высокой прочностью в ранние сроки твердения, потому что формируются гидроалюминаты кальция.

Palomo и др [164-167] к числу факторов, влияющих на технологические свойства вяжущих щелочной активации, на прочность при сжатии, относят главным образом вид щелочного активатора и температуру твердения.

3.3. Технологические схемы производства

3.3.1. Производство шлакощелочных вяжущих и бетонов

В отличие от технологии получения портландцемента, в производстве шлакощелочного вяжущего 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 вечномёрзлых 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. 3.3. 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.

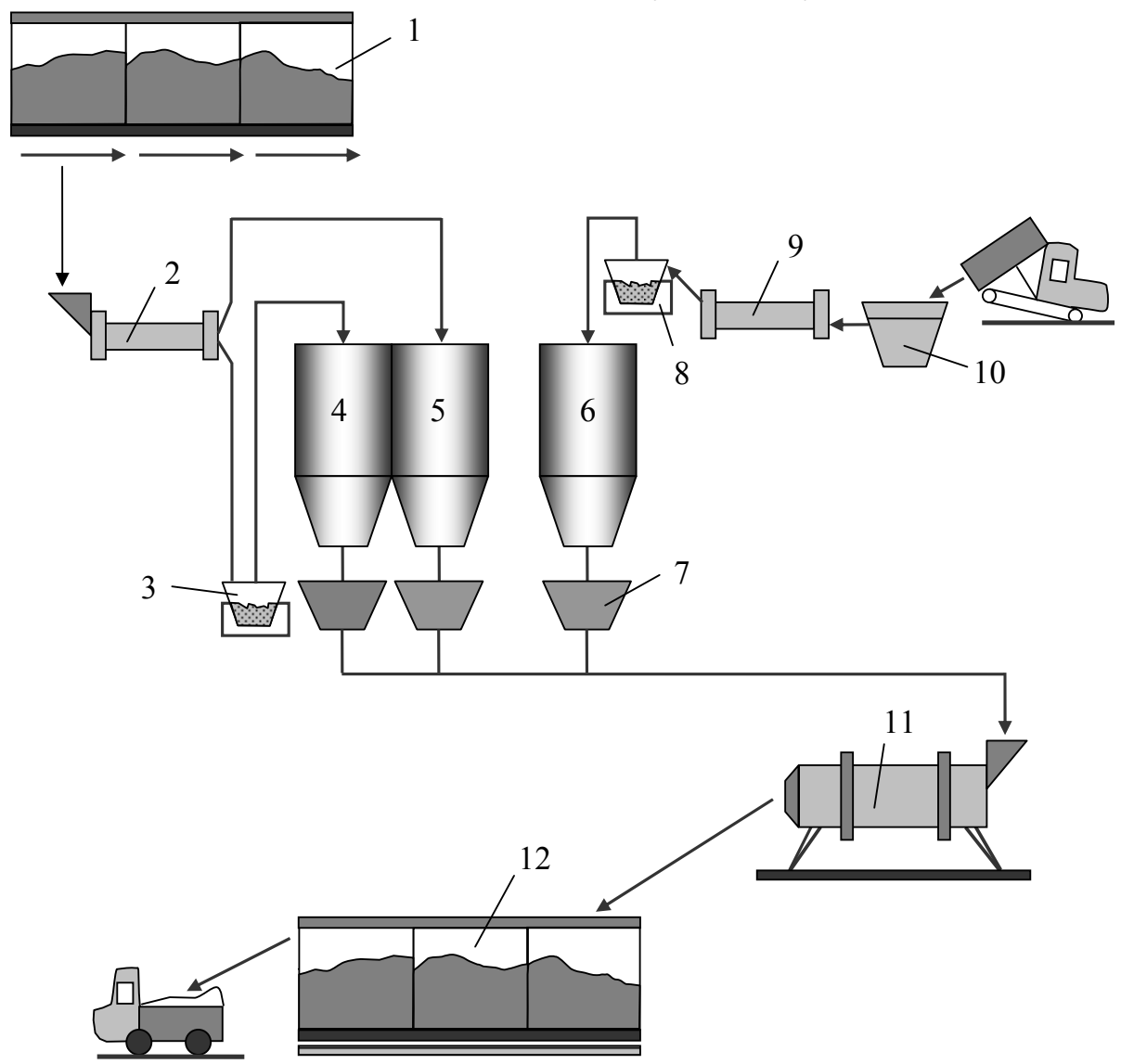


Рис.3.3. Технологическая схема получения шлакощелочного вяжущего

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 $1,15 \dots 1,3 \text{ г/см}^3$. 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 3.4).

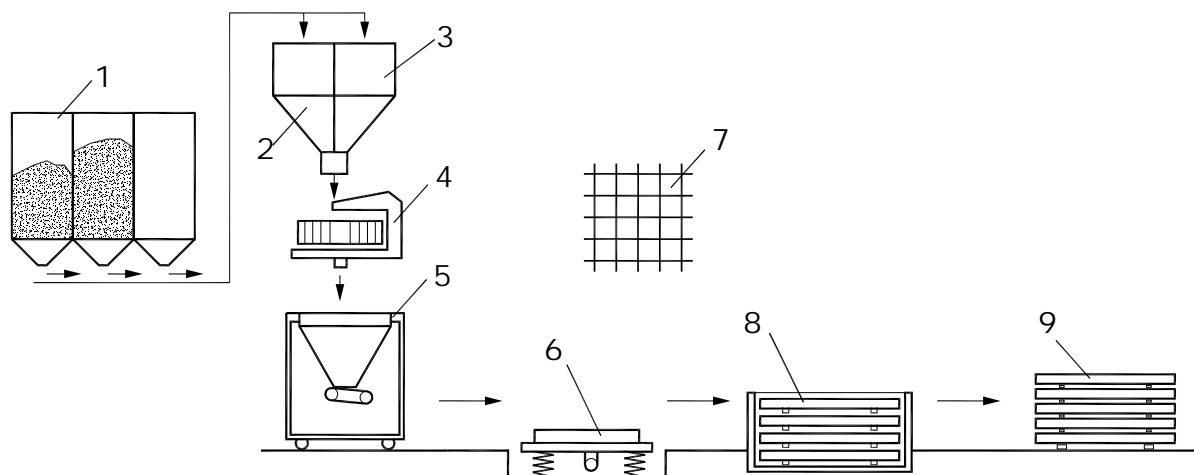


Рис. 3.4. Технологическая схема производства изделий и конструкций из шлакощелочных бетонов:

1 – склад заполнителя и шлакощелочного вяжущего; 2, 3 – расходные бункера; 4 – бетоносмеситель; 5 – бетоноукладчик; 6 – виброустановка; 7 – армирующий 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 помолу 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 раз.

3.3.2. 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. 3.5), 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.

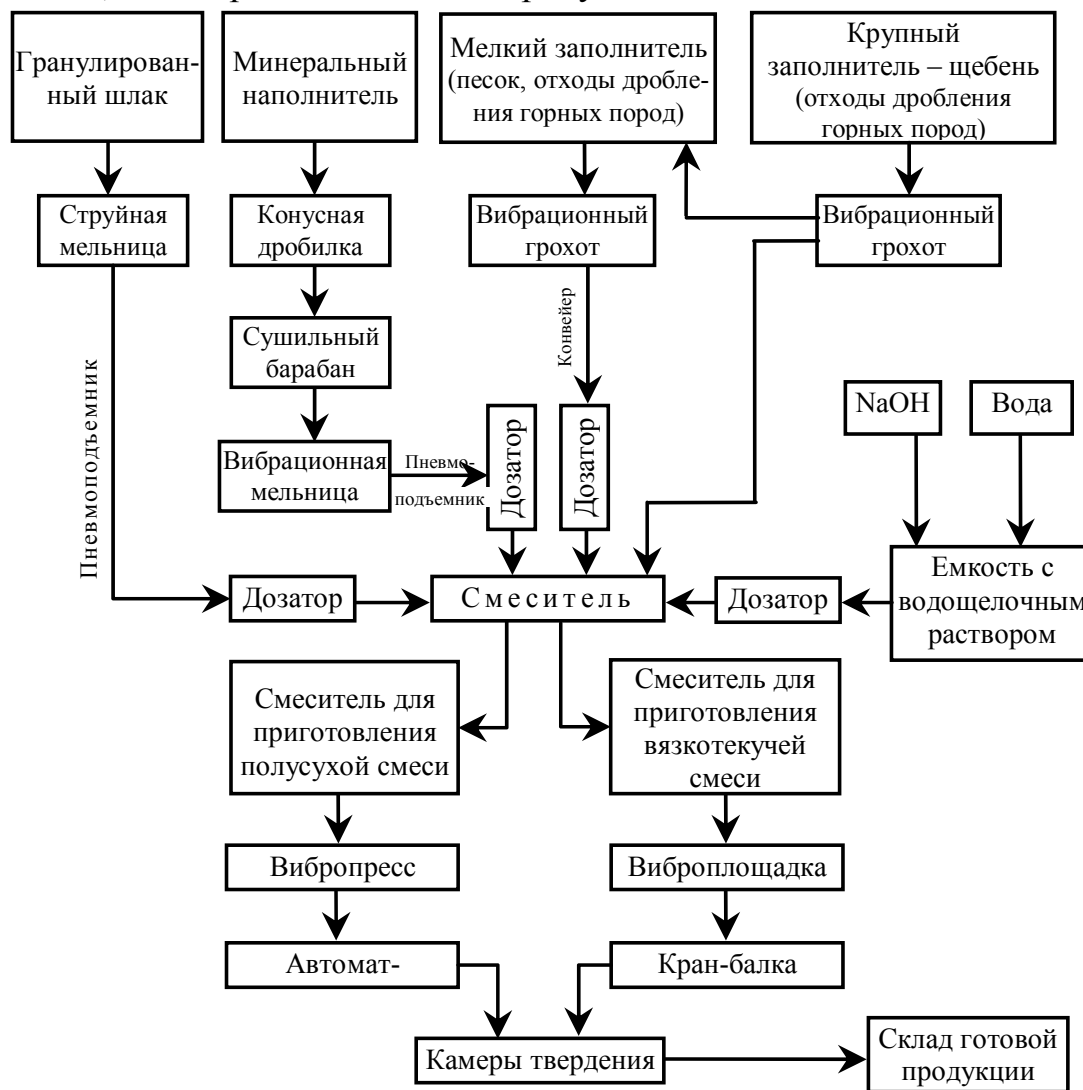


Рис. 3.5. Технологическая схема производства минерально-шлаковых строительных материалов

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. 3.6 представлена технологическая схема производства опочно- и карбонатно-шлаковых строительных материалов и изделий.

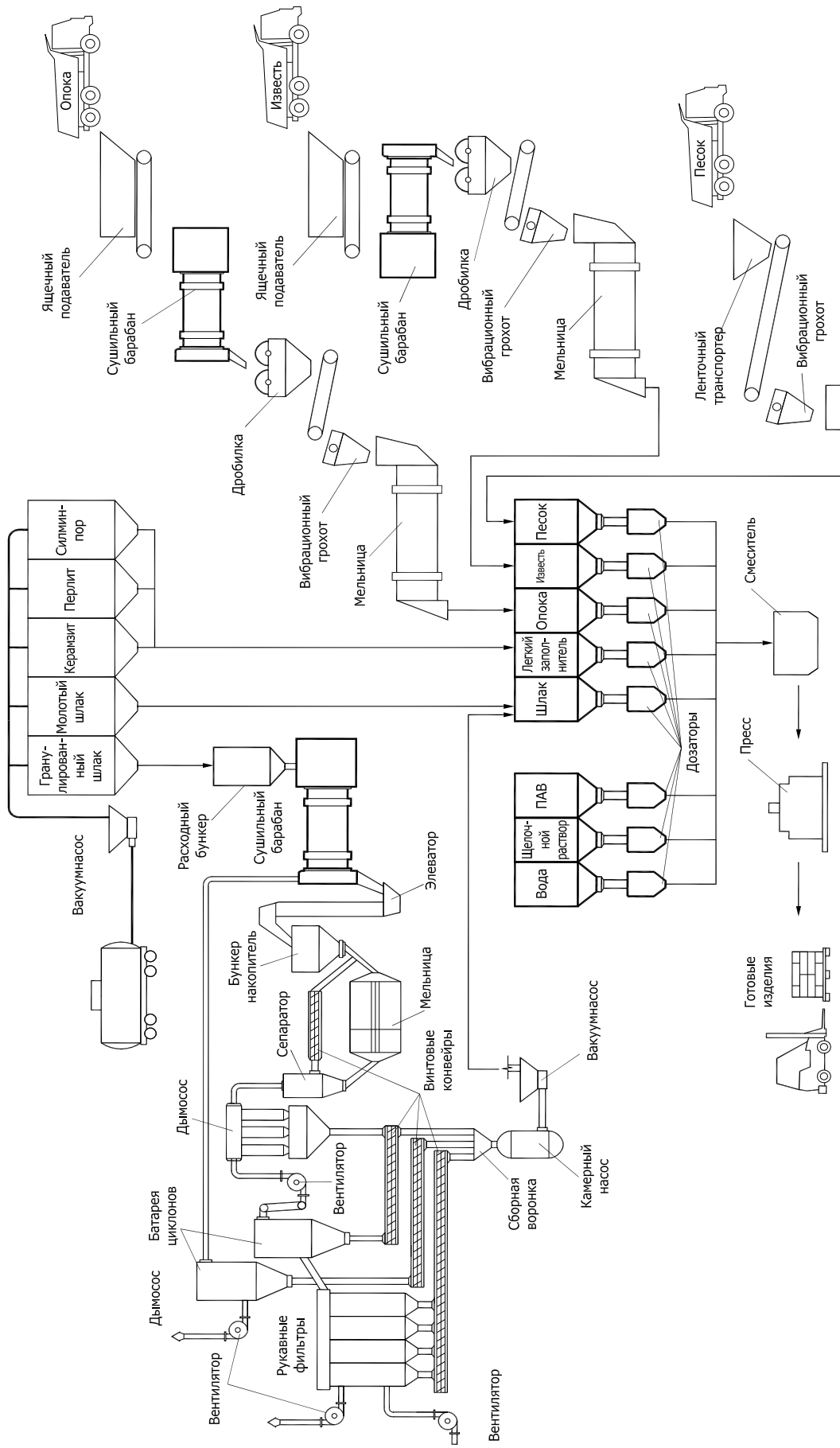


Рис. 3.6. Технологическая схема изготовления безжиговых опочно- и карбонатно-шлаковых строительных материалов и изделий

На стадии обработки исходных материалов сырье (шлак, минеральные наполнители и заполнители, добавки) по системе конвейеров поступают в бункера-накопители, находящиеся в цехе. Гранулированный металлургический шлак из бункера-накопителя через дозатор-питатель подается по ленточному конвейеру в струйную мельницу, где происходит помол его 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 формирующие 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.

3.3.3. 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. 3.7.

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...20 % – для соды кальцинированной и сульфата натрия, 10...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: АД-1600-2БЦ – для щебня и марки АД-800-2БП – для песка. В бетоносмесителе принудительного действия в течение 2 минут щебень и песок перемешиваются. После этого 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...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.

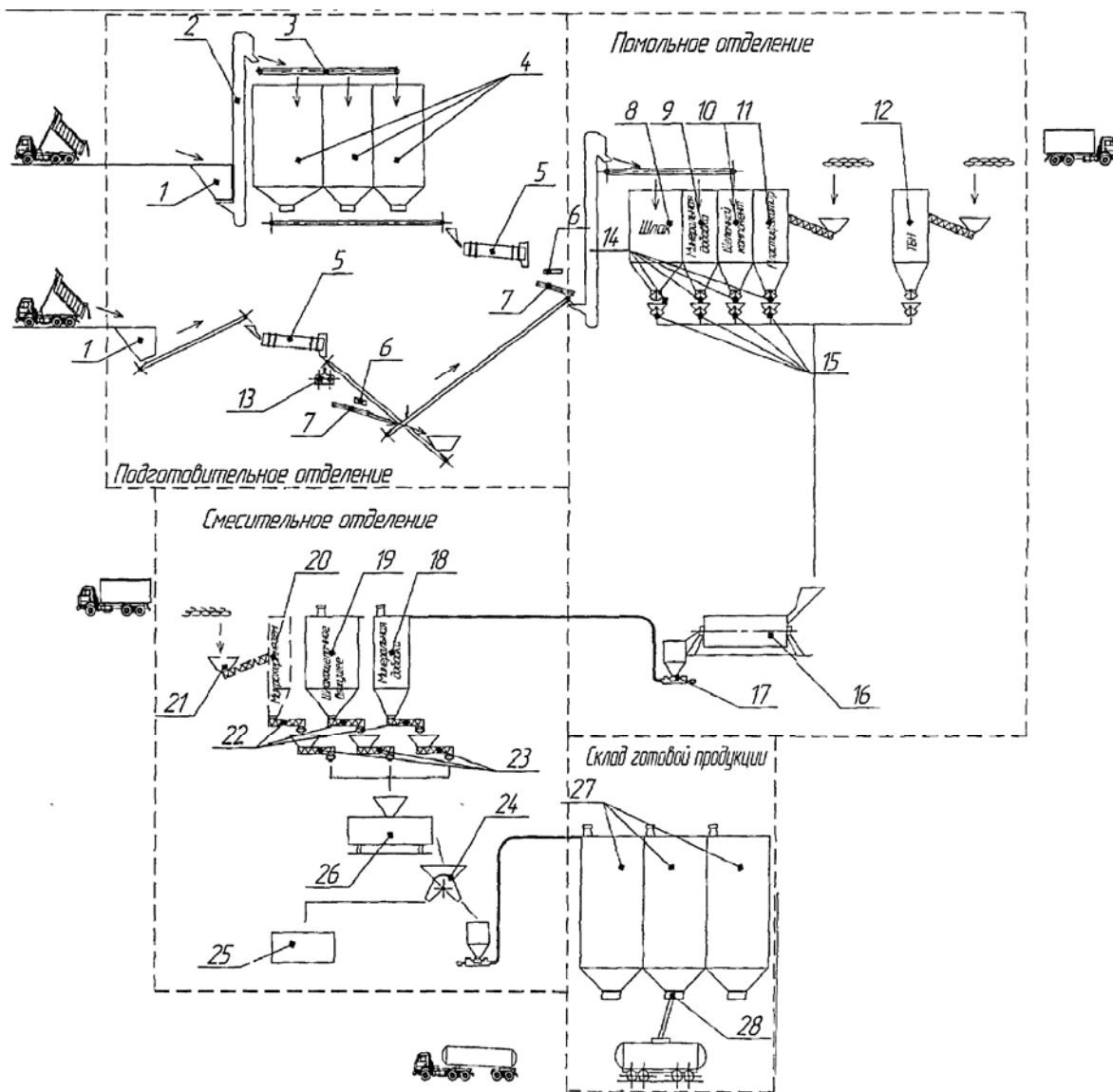


Рис. 3.7. Технологическая схема по производству композиционных шлакощелочных вяжущих с добавкой отработанной формовочной смеси:
 1 – приемный бункер сырья; 2 – элеватор; 3 – ленточный конвейер; 4 – склад сырья; 5 – сушильный барабан; 6 – магнитный сепаратор; 7 – сито-грохот;
 8 – расходный бункер шлака; 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

3.3.4. 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. В качестве природного алюмосиликатного сырья используются каолины или полевошпатовые горные породы (рис.3.8).

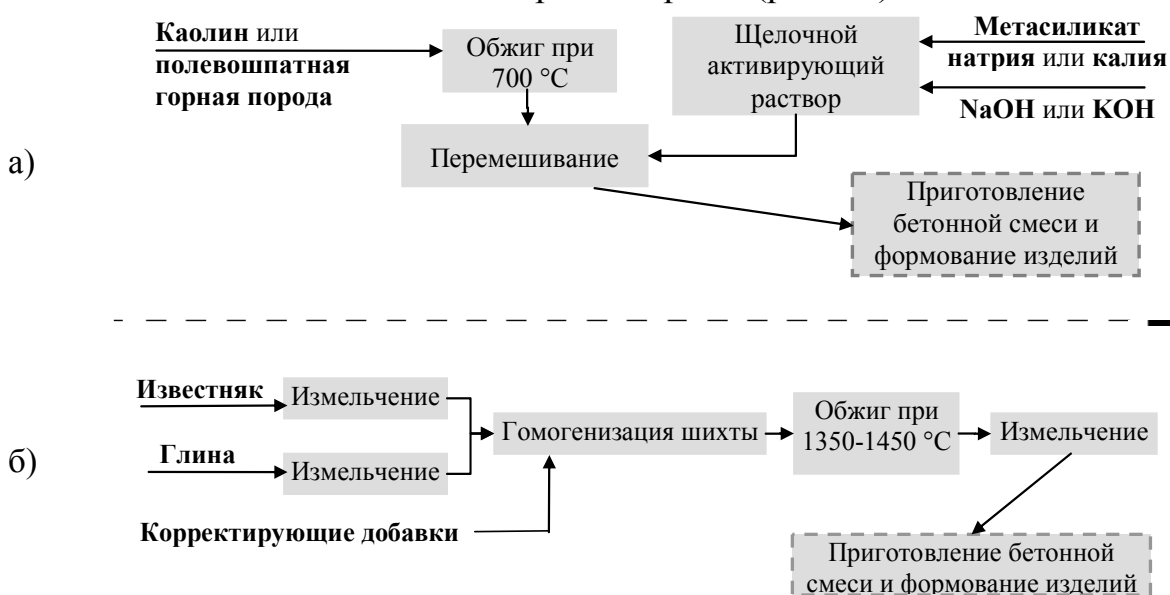


Рис.3.8. Схемы получения различных вяжущих: геополимерного на начальных этапах развития технологии (а) и портландцемента (б)

В связи с тем, что геополимерные смеси на основе метакеолина получаются 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 [161], Swanepoel и Strydom [187], 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 [120], 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 образцы-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 полимерного вяжущего представлен на рис. 3.9.

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 исследователями Куртинского университета (Австралия) [158, 159] включены следующие операции: крупный заполнитель размером 7 и 14 мм и мелкий заполнитель-песок перемешивались в сухом виде в бетоносмесителе объемом 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 сульфонат 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

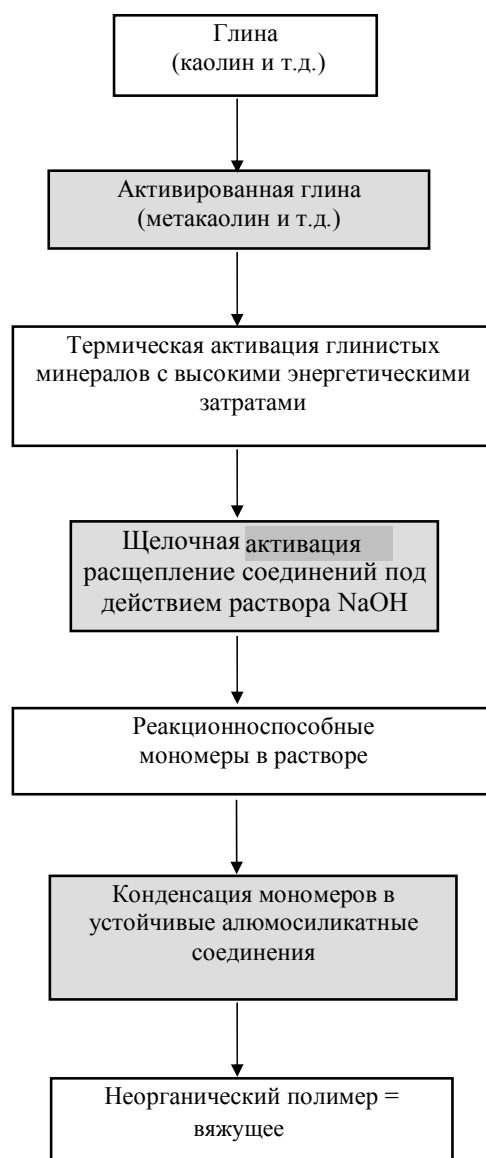


Рис. 3.9. Схема получения неорганического полимерного вяжущего

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

Результаты исследования пригодности различных типов зол-уноса для изготовления геополимеров рассмотрены в [165]. 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. [164, 164, 167] 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 [192] 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 на основе композиционного геополимерного вяжущего на основе золы-уноса и метакаолина содержание вяжущего в составе бетона может достигать 39 % [160].

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. 3.10.

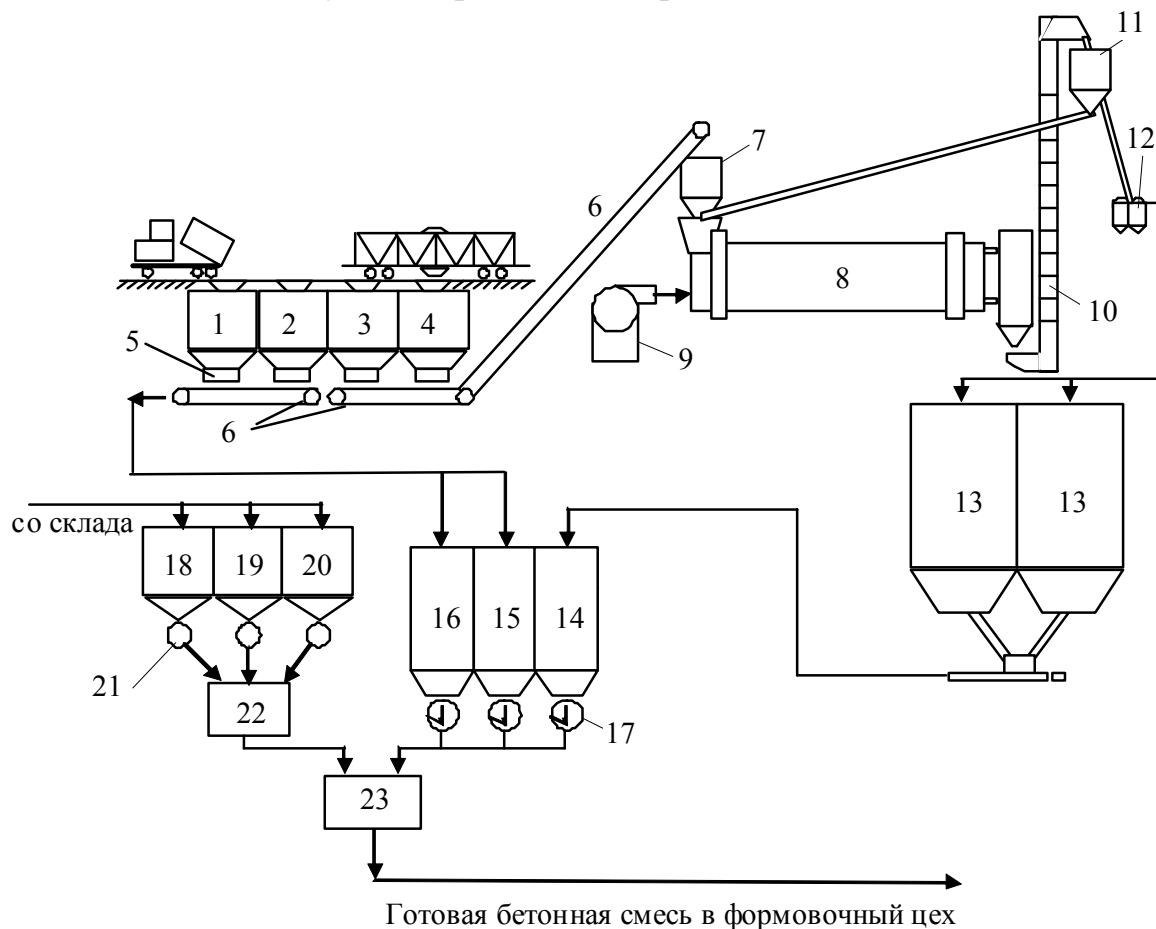


Рис. 3.10. Технологическая схема производства бетона на основе минерально-щелочного вяжущего:

- 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 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, отсев камнедробления, шлак) транспортом и выгружаются в соответствующие приемные бункера 1-4 (см. рис. 3.10).

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 поро-

шок 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.

3.4. Оценка энерго- и ресурсосберегающей эффективности геополлимерных вяжущих

Сопоставление энергетических затрат показывает, что для получения геополлимерных вяжущих требуется затратить в два раза меньше энергии, чем для получения цемента (рис. 3.11). 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. 3.11, б). С учетом этого ресурсозатраты на 1 тонну геополлимерного вяжущего составляют примерно 1,1 тонны, что в 1,7 раза меньше, чем при производстве портландцемента.

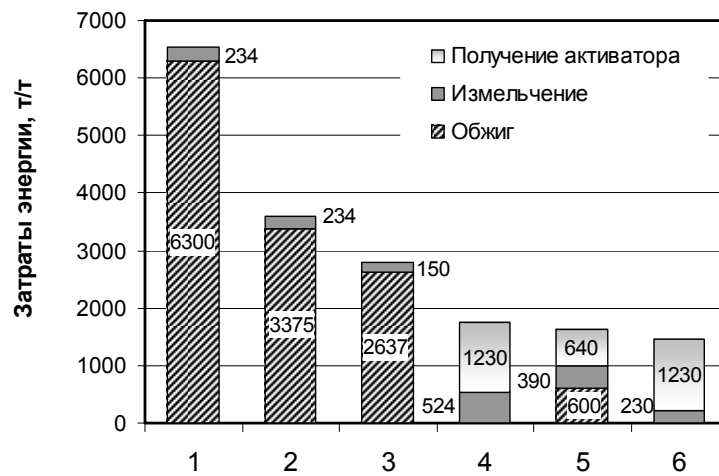
Технология получения геополлимерных материалов относится к «зеленым технологиям». При производстве геополлимерных вяжущих выбросы углекислого газа в атмосферу в 3...4,5 раза меньше, чем при производстве портландцемента (рис. 3.11, в).

Экономическая эффективность производства строительных материалов на минерально-щелочном вяжущем

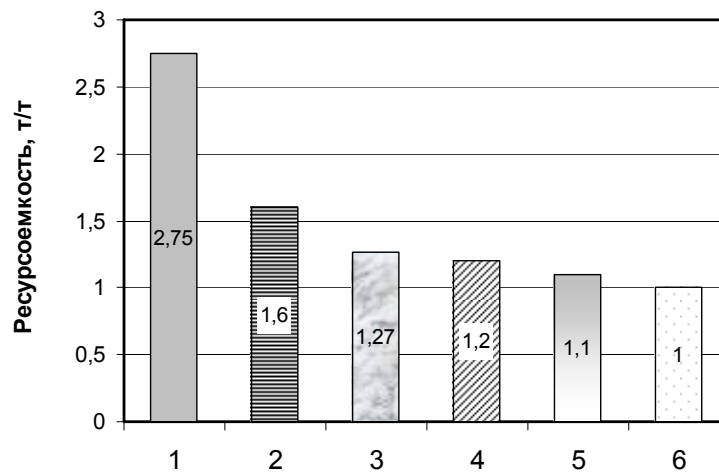
Строительство нуждается в относительно дешевых и в то же время качественных и долговечных материалах. Промышленность строительных материалов является отраслью, для которой вопросы ресурсосбережения и энергосбережения особенно актуальны. Доля затрат на сырье и энергию в себестоимости готовой продукции 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)

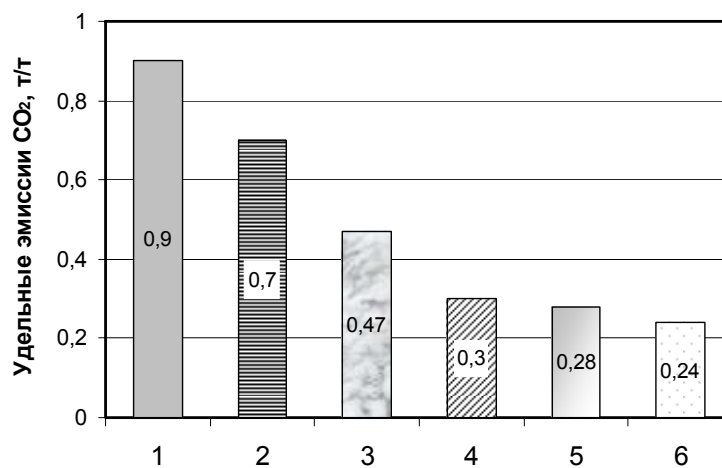


Рис. 3.11. Затраты энергии (а) и сырья (б), а также эмиссия углекислого газа (в) при получении различных видов строительных материалов:

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, использование 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 [68]. Частично востребованными в дорожном строительстве и при изготовлении мелкозернистых бетонов являются фракции 0,2...5 мм, количество которых при сепарации составляет около 80 % [69]. 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 нанодисперсий (рис. 3.12).

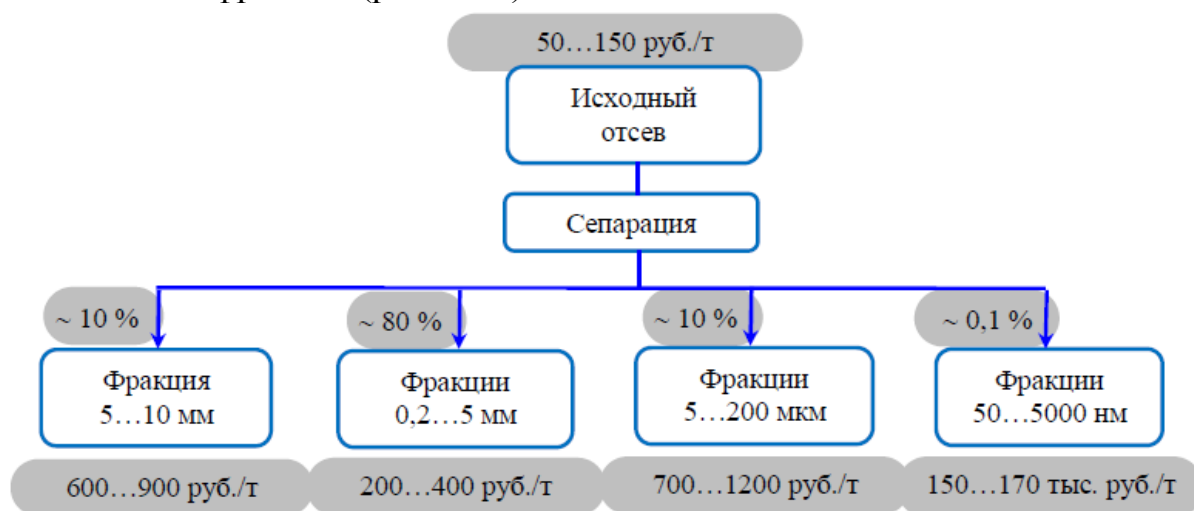


Рис. 3.12. Стоимостная оценка продуктов глубокой переработки отсева дробления гранитного щебня, по данным И.А. Макеева [69]

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. 3.1) в сравнении с калькуляцией стоимости бетона на основе портландцемента (табл. 3.2).

Т а б л и ц а 3.1

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.

Фонд заработной платы складывается из основной заработной платы, дополнительной заработной платы, отчислений на социальное страхование. Основная заработная плата включает тарифную часть заработной платы и доплаты. Дополнительная заработная плата составляет 10 % от основной заработной платы. Отчисления на социальное страхование равняются 26 % от суммы основной и дополнительной заработной платы.

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 В30 на основе портланд-цемента приведена в табл. 3.2.

Т а б л и ц а 3.2

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				3394,8
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 портланд-цемента 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 %.

3.4.1. Оценка экологической эффективности производства минерально-щелочного вяжущего

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. 3.3) по расходу энергии, потребляющейся на их изготовление.

Т а б л и ц а 3.3

Расход энергетических затрат при производстве 1 тонны минерально-щелочного вяжущего марки М500

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. 3.3, 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 CO₂, 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, учитывающие класс опасности отхода, уровень инфляции и уровень экологичности региона. Размер платы за размещение отходов рассчитывается по формуле

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

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 складироваются;

$H_{\text{баз}}$ – базовый норматив платы за 1 тонну (кубометр) отходов 5-го класса опасности, принимаем $H_{\text{баз}}=8$ 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, составляет:

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

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.

4. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГЕОПОЛИМЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ МАГМАТИЧЕСКИХ ГОРНЫХ ПОРОД

Область применения строительных материалов определяется совокупностью их свойств. К числу наиболее важных характеристик конструктивных строительных материалов относят предел прочности при сжатии, модуль упругости, усадку, ползучесть, а также долговечность, которая определяется в основном морозостойкостью, водо- и газопроницаемостью. Кроме того, в некоторых случаях к важным показателям, определяющим эксплуатационные характеристики бетона, относятся прочность при растяжении и изгибе, трещиностойкость, прочность при динамическом нагружении, усталостная прочность.

4.1. Удобоукладываемость и прочность минерально-щелочного вяжущего в зависимости от его состава

На свойства минерально-щелочных вяжущих оказывает влияние целый комплекс факторов: дисперсность компонентов состава, вид и расход щелочных активаторов, а также водопотребность смеси [40-44]. Для оценки комплексного влияния факторов был проведен эксперимент, в ходе которого оценивались влияние каждого фактора в отдельности, а также совместное влияние факторов на свойства вяжущего.

В качестве сырья для получения вяжущего использовались несколько разновидностей изверженных горных пород (гранит Павловского месторождения, базальт Кемеровский и габбро-диабаз Орский), размолотых до дисперсности 350...380 м²/кг, а также доменный гранулированный шлак ОАО «Новолипецкий металлургический комбинат», размолотый до $S_{уд}=380$ м²/кг. В связи с тем, что свойства вяжущих незначительно зависят от вида жидкого стекла, используемого для активации процесса твердения, применялись жидкое стекло на натриевой основе с силикатным модулем 2,7, как наиболее экономичный активатор, и гидроксид натрия. При изготовлении вяжущего использовался мелкий заполнитель – кварцевый песок с $M_k=1,52$, содержание которого в составе вяжущего составляло 1:1.

Для исследования свойств вяжущего был выбран 4-факторный композиционный ротатабельный план эксперимента со следующими переменными: X_1 – расход шлака по отношению к горной породе (порода/шлак), X_2 – содержание силиката натрия, % от твердого вещества (силикат Na), X_3 – содержание твердое вещество/вода (твердое/вода) и X_4 – расход NaOH, % от твердого вещества (NaOH). Интервалы варьируемых факторов находились в пределах порода/шлак=3±1, силикат Na=10,5±2,5, твердое/вода=3±0,3, NaOH=3±1. Для наглядности на рис. 4.1...4.4 параметр твердое/вода был заменен на обратный ему параметр вода/твердое. По выбранной модели было запроектировано 25 составов вяжущего, которые приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

**Матрица планирования составов вяжущих
на основе различных видов магматических горных пород**

№ п/п	Параметры состава вяжущего							
	в кодированном выражении				в натуральных единицах			
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_1	X_2	X_3	X_4
	Порода/ Шлак	Силикат Na, %	Твердое/ Вода	NaOH, %	Порода/ Шлак	Силикат Na, %	Твердое/ Вода	NaOH, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	-1	-1	-1	-1	2	8	2,7	2
2	1	-1	-1	-1	4	8	2,7	2
3	-1	1	-1	-1	2	13	2,7	2
4	1	1	-1	-1	4	13	2,7	2
5	-1	-1	1	-1	2	8	3,3	2
6	1	-1	1	-1	4	8	3,3	2
7	-1	1	1	-1	2	13	3,3	2
8	1	1	1	-1	4	13	3,3	2
9	-1	-1	-1	1	2	8	2,7	4
10	1	-1	-1	1	4	8	2,7	4
11	-1	1	-1	1	2	13	2,7	4
12	1	1	-1	1	4	13	2,7	4
13	-1	-1	1	1	2	8	3,3	4
14	1	-1	1	1	4	8	3,3	4
15	-1	1	1	1	2	13	3,3	4
16	1	1	1	1	4	13	3,3	4
17	-2	0	0	0	1	10,5	3	3
18	2	0	0	0	5	10,5	3	3
19	0	-2	0	0	3	5,5	3	3
20	0	2	0	0	3	15,5	3	3
21	0	0	-2	0	3	10,5	2,4	3
22	0	0	2	0	3	10,5	3,6	3
23	0	0	0	-2	3	10,5	3	1
24	0	0	0	2	3	10,5	3	5
25	0	0	0	0	3	10,5	3	3

Математической моделью описания свойств вяжущих служит уравнение вида $Y=b_0+b_1\times X_1+b_2\times X_2+\dots+b_n\times X_n$. После подстановки в данное уравнение результатов испытания были получены коэффициенты регрессии для установления зависимости свойств вяжущего от различных факторов.

В табл. 4.2 приведены коэффициенты уравнений для следующих характеристик: расплыва конуса смеси на встряхивающем столике, прочности при сжатии, деформаций усадки, водопоглощения и коэффициента размягчения вяжущих на основе различных видов магматических горных пород. Для наглядного представления характера зависимостей основных свойств вяжущего на основе гранита от параметров его состава по эмпирическим уравнениям (см. табл. 4.2) были построены графики, приведенные на рис. 4.1...4.5, 4.7, 4.9.

Таблица 4.2

Коэффициенты уравнений, описывающих свойства вяжущих

Вяжущее	Условия	B0	B1	B2	B3	B4	B12	B13	B14	B23	B24	B34
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Вяжущее на основе гранита	Распływ конуса, мм											
	5 мин	154,1	-5,5	-19,5	-31,1	11,9	14,4	0	12	0	-9,5	0
	Прочность при сжатии, МПа											
	28 сут	43,7	-12,1	3	3,7	0	-2	0	0	0	-2,9	0
	ТВО	41,2	-12,8	4,1	5,7	-3,8	0	0	0	0	0	0
	Усадка, мм/м											
	1 сут	0,53	0,06	-0,32	-0,23	-0,14	-0,07	-0,04	-0,06	0	0	0
	3 сут	0,7	0,07	-0,42	-0,3	-0,18	-0,09	-0,05	-0,09	0	0	0
	7 сут	0,97	0,1	-0,58	-0,42	-0,25	-0,13	-0,07	-0,12	0	0	0
	28 сут	1,17	0,12	-0,7	-0,5	-0,31	-0,16	-0,09	-0,14	0	0	0
	Водопоглощение, %											
60 сут	6,52	0,38	-0,08	-0,26	-0,07	-0,03	0	-0,08	-0,19	0	0,11	
Коэффициент размягчения												
60 сут	1,03	-0,035	0,031	0,012	-0,02	0,01	0	0	0	0	0	
Вяжущее на основе базальта	Распływ конуса, мм											
	5 мин	191,7	0	-19	-44,1	11,9	0	0	0	0	0	0
	Прочность при сжатии, МПа											
	28 сут	60,7	-10,5	0	4,2	3,9	0	0	0	-2,4	0	0
	ТВО	45,1	-11,4	2,2	4,1	4,7	0	1	0	-1,1	-1,4	0
	Усадка, мм/м											
	1 сут	1,07	-0,06	-0,27	-0,16	-0,36	0,08	0,06	0	0,22	0,19	-0,05
	3 сут	1,38	-0,06	-0,37	-0,34	-0,4	0	0,16	0,07	0,24	0,2	0
	7 сут	1,62	0	-0,49	-0,47	-0,68	0	0,14	0	0,34	0,28	0
	28 сут	1,7	0	-0,45	-0,47	-0,64	0	0,18	0,09	0,34	0,28	0
	Водопоглощение, %											
60 сут	6,8	0,53	0,13	-0,53	-0,13	-0,24	0	0	-0,19	0	0	
Коэффициент размягчения												
60 сут	1,006	0,021	-0,01	0	0	-0,03	0	0,023	0,017	0,03	0	
Вяжущее на основе габбро-диабазы	Распływ конуса, мм											
	5 мин	220,9	0	-34,3	-37	12,8	0	0	0	-10,5	11,5	0
	Прочность при сжатии, МПа											
	28 сут	53,2	-7,9	4,5	3,5	0	2,3	0	0	-2,5	0	4,4
	ТВО	41	-8	4,3	4,5	1,3	0	0	0	-1,8	0	5,3
	Усадка, мм/м											
	1 сут	1,32	0,08	-0,22	-0,3	0,24	-0,15	0	0	0	-0,23	-0,21
3 сут	2,08	0,23	-0,59	-0,51	0,1	-0,24	0	0	0	-0,19	-0,2	
7 сут	2,04	0,29	-0,49	-0,67	0	-0,22	0,1	0	0	-0,29	-0,15	
28 сут	2,11	0,27	-0,65	-0,71	0	-0,22	0,12	0	0,12	-0,23	-0,2	
Водопоглощение, %												
60 сут	6,2	0,34	0,06	-0,26	-0,26	-0,12	-0,06	0	-0,09	0	0	
Коэффициент размягчения												
60 сут	1,151	-0,045	0,412	0,015	0	0	0	0	0	0	0	

Смеси минерально-щелочного вяжущего характеризуются хорошей удобоукладываемостью, что видно из рис. 4.1. При этом определяющее влияние на удобоукладываемость смеси оказывают содержание в составе вяжущего жидкого стекла и водотвердое отношение. Расплыв конуса увеличивается с уменьшением в составе вяжущего твердой фазы и уменьшением количества жидкого стекла. Минерально-щелочное вяжущее на основе гранита Павловского месторождения имеет расплыв конуса смеси в пределах от 100 до 220 мм, на основе базальта – 120...260 мм, на габбро-диабазе – 140...300 мм.

График набора прочности вяжущего, твердевшего при тепловой обработке (рис.4.2,а), построен по уравнению

$$R(90\text{ }^{\circ}\text{C})=41,2 - 12,8 \cdot X_1 + 4,1 \cdot X_2 + 5,7 \cdot X_3 - 3,8 \cdot X_{43},$$

из которого следует, что на прочность вяжущего наибольшее воздействие оказывают содержание шлака и отношение вода/твердое. С увеличением расхода шлака и уменьшением отношения вода/твердое прочность возрастает с 30 до 60 МПа. При твердении образцов в нормальных условиях наблюдается такая же зависимость, что и при тепловой обработке (рис. 4.2,б). Однако здесь прослеживается зависимость прочности и от остальных факторов. При этом прочность вяжущего, твердевшего в нормальных условиях, на 5...8 % выше прочности аналогичных составов без тепловой обработки. Для вяжущих на основе базальта и габбро-диабаз, твердевших в нормальных условиях, что видно по коэффициентам регрессии уравнений (см. табл. 4.2), по сравнению с их твердением при тепловой обработке, прирост прочности составляет 10...25 %.

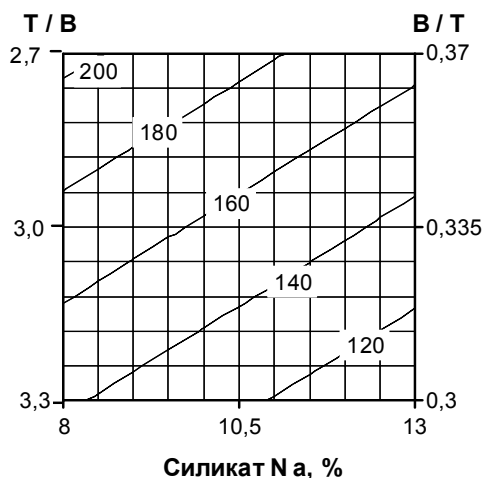


Рис.4.1. Расплыв конуса вяжущих на основе гранита

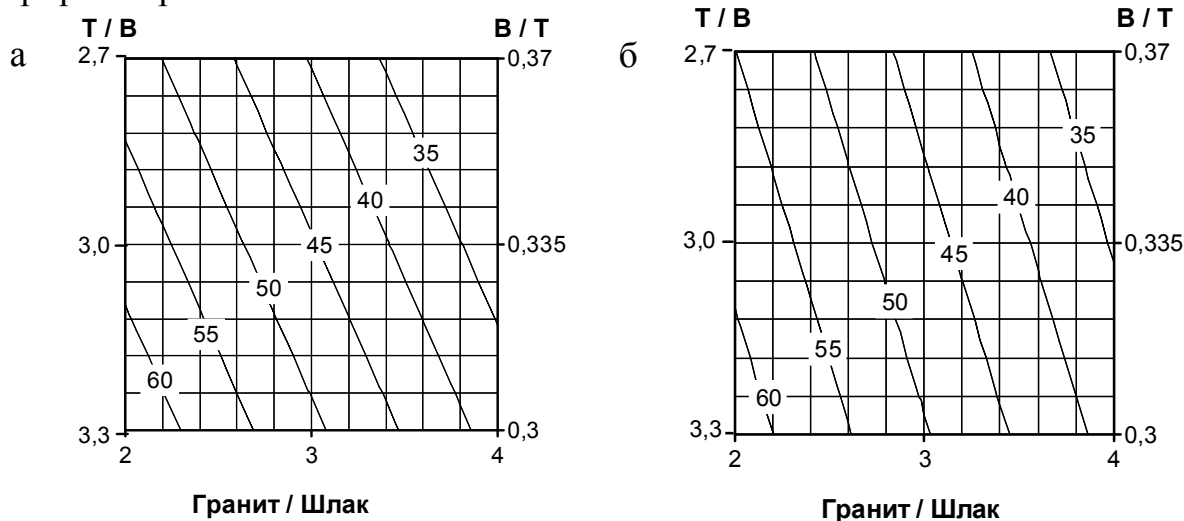


Рис. 4.2. Зависимости прочности минерально-щелочного вяжущего от параметров его состава:

а – после тепловой обработки при 90 °C;
 б – при твердении в нормальных условиях в течение 60 дней

4.2. Влияние различных факторов на прочностные свойства вяжущих

Прочность геополимерных вяжущих зависит от многих факторов: минерального состава горных пород, дисперсности сырьевых компонентов, вида и дозировки щелочного активатора, дозировки модифицирующих добавок, режимов твердения вяжущих.

4.2.1. Влияние минерального состава горных пород на прочность вяжущего

Анализ прочностных свойств вяжущих [17], изготовленных с применением различных горных пород, в которых основными породообразующими минералами являлись ортоклаз, кварц, плагиоклаз и пироксен, показал, что характеристики вяжущих зависят от содержания этих минералов (рис. 4.3). Сопоставив значения прочностей вяжущих, твердевших как в нормальных условиях, так и при тепловой обработке, установили, что увеличение содержания в породах кварца, плагиоклаза повышает прочность вяжущих, а ортоклаза – снижает их прочность. Повышение содержания в породах пироксена от 20 до 40 % практически не отражается на прочностных характеристиках вяжущего.

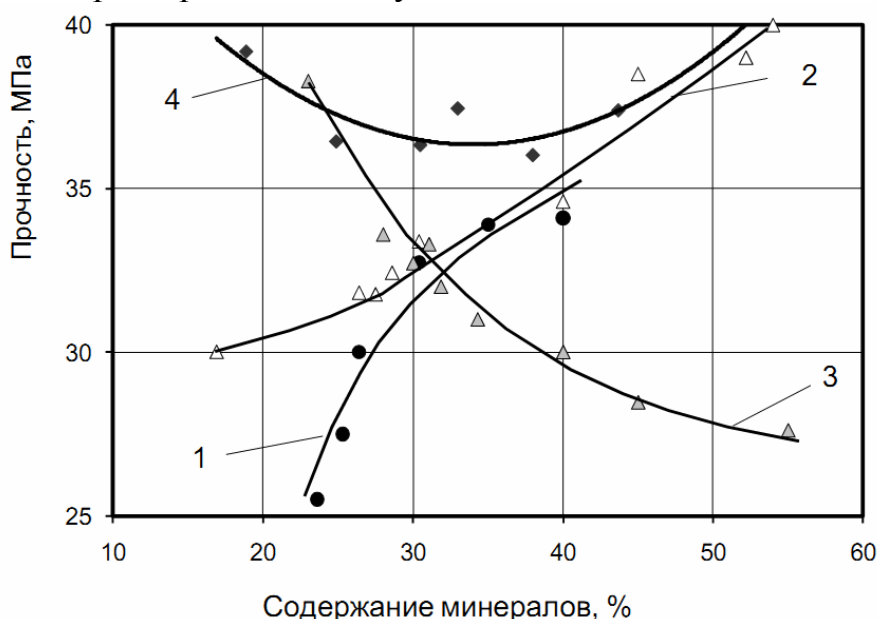


Рис. 4.3. Прочность вяжущих в зависимости от содержания основных породообразующих минералов:
1 – кварца; 2 – плагиоклаза; 3 – ортоклаза; 4 – пироксена

Влияние минерального состава горной породы на прочность вяжущего объясняется различной растворимостью минералов в сильнощелочном водном растворе, однако детали процессов структурообразования изучены мало. Несмотря на низкую растворимость плагиоклазового полевого

шпата, калиевого полевого шпата, слюды, биотита, мусковита, базальтового стекла, установлено, что эти минералы все же растворяются в сильнощелочной среде [164, 175]. Однако даже о кинетике взаимодействия двух наиболее распространенных и всесторонне изученных минералов – кварца и полевого шпата – с сильнощелочной средой известно очень мало.

Большинство исследователей придерживается мнения, что растворение породообразующих минералов в щелочных средах происходит по конгруэнтному типу, то есть вещество переходит в раствор с соблюдением стехиометрического соотношения [137]. При инконгруэнтном растворении стехиометрическое соотношение не соблюдается, при этом на поверхности твердой фазы образуются новые минералы.

Процесс набора [192] прочности в геополимерах связан с образованием на первой стадии геля из растворенных в сильнощелочной среде $Al(OH)^{4-}$ и $OSi(OH)_3^-$ алюмосиликатных материалов. На второй стадии происходит схватывание с твердением геля, что обеспечивает прочность вяжущего.

Увеличение содержания в горной породе кварца дает значительное повышение прочности (см. рис. 4.3). С учетом того, что этот минерал относится к наименее химически активным фазам горных пород, можно сделать предположение о том, что объем геля, образующегося при взаимодействии минералов со щелочами, не должен быть выше оптимального.

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

4.2.2. Влияние вида и дозировки щелочных активаторов на прочность вяжущих

Природа щелочного активатора и его расход оказывают значительное влияние на свойства вяжущих щелочной активации. Согласно исследованиям В.Д. Глуховского [9], А. Katz [162], прочность шлакощелочных вяжущих возрастает с увеличением концентрации активатора. Эта же закономерность характерна и для геополимерных вяжущих на основе метакаолина, золы-уноса. Однако в некоторых случаях увеличение дозировки щелочного компонента может стать причиной снижения активности вяжущих. Так, Palomo с соавторами [166] отмечает, что повышение концентрации щелочного раствора NaOH с 12 до 18 моль/л уменьшает прочность вяжущих на основе золы-уноса. Недостаточное содержание в минерально-шлаковом [36], геосинтетическом вяжущем щелочного компонента приводит к образованию геля кремниевой кислоты в вяжущем и снижению его активности [52].

Для активации процесса твердения геополимерного вяжущего на основе горных пород может быть применен гидроксид натрия в количестве 3...6 % от веса вяжущего. Значения прочности измельченных до удельной

поверхности 350 м²/кг горных пород (аплит-гранит, габбро-диабаз, гранит Павловского месторождения и дацит Уральского месторождения), затворенных водным раствором гидроксида натрия при водотвердом отношении 0,13...0,14 %, отформованных прессованием при давлении 25 МПа, приводятся в табл.4.3.

Т а б л и ц а 4.3

Свойства минерально-щелочных вяжущих в зависимости от дозировки активатора NaOH и температуры тепловой обработки

№	Порода	NaOH, % от массы породы	Плотность в сухом состоянии, кг/м ³	$R_{сж}$, МПа, после тепловой обработки при различной температуре		
				80°С	150°С	330°С
1	Габбро-диабаз	3	2100	0	22	35,0
2		6	2150	21,6	52,7	70,1
3	Аплит-гранит	3	1815	0	22,3	26,0
4		6	1900	16,5	37,5	49,5
5	Гранит	3	1800	0,5	33,0	38,5
6		6	1820	21,5	47,5	58,9
7	Дацит	3	2050	8,0	30,0	40,5
8		6	2100	28,3	70,7	83,3

Данные, приведенные в табл. 4.3, свидетельствуют о том, при введении в смесь 3 % щелочи все горные породы за исключением дацита после прогрева при температуре 80 °С не твердеют. Повышение температуры прогрева вяжущего до 150 °С обеспечивает набор прочности 22...30 МПа, а тепловая обработка при 330 °С повышает ее до 26...40 МПа.

Вяжущие с добавкой гидроксида натрия в количестве 6 % от массы вяжущего набирают прочность 16,5...28,3 МПа при 80 °С, прочность при более высоких температурах в 1,5...2,4 раза выше. Твердение вяжущего при температуре 320 °С объясняется расплавлением щелочи, что обеспечивает гиперщелочную среду для растворения горных пород. Механизм твердения при температуре более 100 и менее 320 °С не ясен, так как в этом интервале в вяжущих отсутствует жидкая фаза. Возможно, что при постепенном испарении воды концентрация щелочного раствора многократно возрастает, при этом эффективность активации значительно увеличивается [62]. Полученные результаты по синтезу минерально-щелочных вяжущих на основе магматических горных пород и щелочи в стесненных условиях не противоречат известным представлениям о синтезе минерально-шлаковых вяжущих из осадочных пород [53, 71].

Существенным недостатком вяжущего на основе магматических горных пород, активированных щелочью, является то, что из них можно получить смеси, твердеющие только при низком водосодержании. В связи с чем изделия на основе таких вяжущих могут быть изготовлены только прессованием или вибропрессованием.

Для расширения технологических возможностей минерально-щелочного вяжущего были изучены в качестве активаторов натриевые и калиевые жидкие стекла. Такие активаторы использовали В.Д. Глуховский [118], J. Davidovits [122, 135, 142], A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo и др. [154] при создании шлакощелочных и геополимерных вяжущих.

По данным, полученным A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo [154, 164], O. Bortnovsky и др. [125], наиболее эффективными являются жидкие стекла с модулем $M_c=1...1,7$.

Отечественная промышленность в основном выпускает стекла с силикатным модулем 2,5...2,8. Для понижения силикатного модуля ряд исследователей [7, 164] применяли гидроксиды щелочных металлов. Существенное преимущество по прочности вяжущего дает калиевое стекло, что связано с наличием более сильного катиона калия.

Обзор научной литературы показал, что отдельные исследования некоторых силикатных и алюмосиликатных минералов не отражают области изучения активности магматических горных пород при их щелочной активации жидким стеклом и гидроксидом щелочного металла [118].

Сравнительные исследования влияния вида жидкого стекла на свойства минерально-щелочных вяжущих проводились на смесях пластичной консистенции с отношением жидкая фаза/твердое вещество, равным 0,4.

Для изготовления вяжущих применялись измельченные до дисперсности $350 \text{ м}^2/\text{кг}$ дацит и гранит Павловского месторождения, комплексный активатор, состоящий из жидкого стекла и щелочи. В качестве щелочных активаторов использовались NaOH, KOH, жидкое стекло калиевое с $M_c=2,72$ и натриевое $M_c=2,7$. В жидком стекле содержание щелочного силиката составляло 50 %.

Результаты исследований прочности минерально-щелочных вяжущих (табл.4.4) показывают, что при использовании комплексного активатора на калиевой основе, по сравнению с жидким стеклом на натриевой основе, прочность вяжущих повышается на 13...18 %.

Т а б л и ц а 4.4

Активация пород различными видами щелочных активаторов

№ п/п	Порода, 100 %	Активатор, %				Вода, %	Прочность, МПа (после ТВО при 80 °С)	Коэффициент размягчения через 2 суток
		NaOH	KOH	Силикат калия	Силикат натрия			
1	Дацит	0	3	12,5	0	25	51,2	0,4
2		3	0	0	12,5	25	45,0	0,35
3	Гранит	0	3	12,5	0	25	33,5	0,12
4		3	0	0	12,5	25	30,0	0,10

В связи с тем, что стоимость жидкого стекла на калиевой основе в 1,5...2 раза выше, чем натриевого, с учетом перспективности для коммер-

ческого применения в дальнейших исследованиях использовалось только натриевое стекло.

Исследование комплексного активатора на основе жидкого стекла и гидроксида натрия было выполнено на составах минерально-щелочных вяжущих, формируемых прессованием под давлением 25 МПа, и на составах, укладываемых виброуплотнением при твердении образцов в нормальных условиях в течение 28 суток, а также при температуре тепловой обработки 105 °С в течение 8 часов [18]. При формировании смесей виброуплотнением в состав вяжущего входили: горная порода – 100 %, силикат натрия – 12,5 %, NaOH – 3 %, вода – 25 %. При формировании смесей прессованием состав компонентов по активатору сокращался почти в 2,2 раза и составлял: силикат натрия – 5 %, NaOH – 1,2 %, вода – 10 % при неизменном расходе горной породы – 100 %. В качестве сырья использовались магматические горные породы, измельченные до дисперсности 350 м²/кг: гранит Павловский, гранит Хребетский, гранит плагиоклазовый, гранит розовый, базальт, перидотит, габбро-диабаз, дацит.

Результаты, приведенные в табл. 4.4, показывают, что при использовании комплексного активатора твердение составов, укладываемых виброуплотнением, в нормальных условиях невозможно. Образцы вяжущих, полученные прессованием, при твердении в нормальных условиях имеют прочность от 5,9 до 18 МПа, в зависимости от горной породы. При этом наибольшей прочностью характеризуются вяжущие, полученные на основе базальта, гранита плагиоклазового и гранита с роговой обманкой, что обусловлено прочностью минералов, входящих в состав данных пород. Так, высокую реакционную способность базальта к щелочам обеспечивает присутствие в нем реолитовых стекол. Повышенное содержание в граните минералов кварца или плагиоклаза также увеличивает прочность минерально-щелочного вяжущего. Железнокислые минералы (гранит с роговой обманкой и перидотит) в присутствии жидкого стекла и гидроксида натрия твердеют.

При тепловой обработке (рис. 4.5) наибольшей прочностью (38...52 МПа) обладают составы, полученные прессованием, что объясняется контактным твердением образцов в стесненных условиях. В данном случае прочность также зависит от вида горной породы. Вяжущие, полученные из пластичных смесей вибрированием, имеют прочность на 10...30 % ниже, чем прессованные композиты.

Одним из достоинств геополимерных вяжущих является высокая ранняя прочность, на которую основное влияние оказывает соотношение в сырьевом материале оксидов алюминия и кремния. 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 [150] и Escalante-García и др. [153] вводят микрокремнезем, который обладает более высокой реакционной активностью по отношению к щелочи. Однако авторы [150, 153] 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 % [155].



Рис. 4.4. Прочность вяжущих в зависимости от способа формования при твердении в нормальных условиях в течение 28 суток

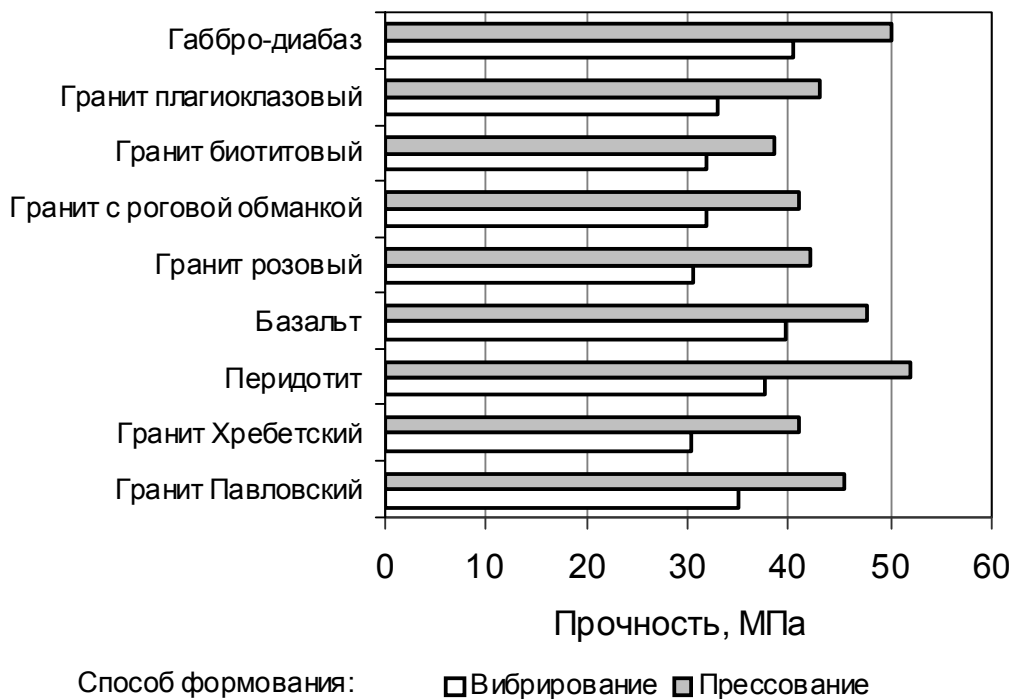


Рис. 4.5. Прочность вяжущих в зависимости от способа формования при температуре тепловой обработки 105 °С

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

Согласно данным, представленным в табл. 4.5, 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 сутки твердения повышается прочность вяжущего в 1,8...2,8 раза (с 19,3 до 54,5 МПа), а на 28 сутки – 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 4.5

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, метаксаолин, доменный шлак) с точки зрения получения прочных и водостойких вяжущих эффективна добавка шлака в количестве 10...15 %.

Определяющее влияние на прочность вяжущих оказывают водовязущее отношение, а также способ формования. Известно, что при низком водовязущем отношении и при формовании смесей прессованием обеспечивается получение вяжущих, активированных щелочью на основе метаксаолина, обладающих однородной структурой с высокой плотностью – или почти нанопористой структурой и высокой прочностью [196].

Исследование влияния водовязущего отношения на прочность минерально-щелочных вяжущих было проведено на образцах, изготовленных с использованием различных видов магматических горных пород с добавкой

доменного шлака [44]. Дисперсность горных пород составляла $350 \text{ м}^2/\text{кг}$, а дисперсность шлака – $380 \text{ м}^2/\text{кг}$. Составы с низким расходом воды формировались прессованием под давлением 25 МПа, а составы с высоким содержанием воды – вибрированием. При изготовлении вяжущих прессованием состав компонентов был следующий: горная порода – 100 %, шлак – 25 %, силикат натрия – 5 %, NaOH – 1,2 %, вода – 10 %. При формировании смесей вибрированием состав компонентов по активатору увеличивался в 2,5 раза и составлял: силикат натрия – 12,5 %, NaOH – 3 %, вода – 25 % при расходе горной породы – 100 % и шлака – 25 %. Изготовленные образцы вяжущих твердели в течение 75 суток в нормальных условиях.

Добавка шлака активизирует процесс твердения, и наиболее эффективно ее применение проявляется у вяжущих, полученных вибрированием. Прочность вяжущих на основе различных горных пород, изготовленных из смесей, укладываемых вибрированием, варьируется в пределах от 50 до 72 МПа, а прочность вяжущих, полученных прессованием смесей, на 5...30 % ниже (рис. 4.6).

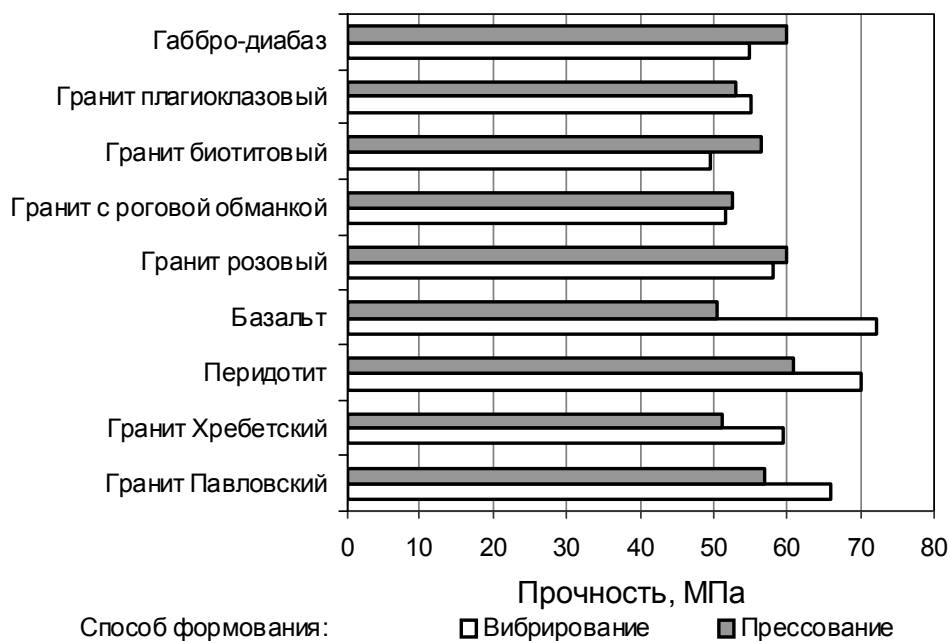


Рис. 4.6. Прочность вяжущих с добавкой шлака в зависимости от способа формирования

Технологическим приемом повышения прочности минерально-шлаковых вяжущих на основе осадочных пород, по данным [74, 110], является увеличение давления прессования смеси.

В связи с этим фактом нами были проведены исследования по изучению влияния на прочностные свойства минерально-щелочного вяжущего давления прессования. Составы вяжущих были рассчитаны в программе Gradient в соответствии с трехфакторным ортогональным центральным композиционным планом. В качестве параметров, влияющих на прочность и плотность вяжущих, изучались: X_1 – содержание шлака, X_2 – логарифм

давления прессования смеси $\lg(P_{\text{прес}})$, X_3 – содержание силиката натрия в смеси. Границы интервалов варьирования факторов были следующие: $X_1=(20\pm 3,03)$ %, $X_2=\lg(P_{\text{прес}})=(1,61\pm 0,3)$ МПа и $X_3 = (5,4\pm 0,82)$ %. Составы смесей для изготовления вяжущих приведены в табл. 4.6.

Для изготовления вяжущего гранит и шлак, предварительно измельченные до дисперсности соответственно 350 и 380 м²/кг, перемешивались с мелким заполнителем (кварцевый песок) в соотношении 1:1, а затем затворялись раствором комплексного активатора, в состав которого входили силикат натрия с $M_c=2,7$, гидроксид натрия и вода. Во всех составах соотношение силикат натрия/гидроксид натрия составляло 1,77. Образцы цилиндры диаметром и высотой 25 мм формовались в пресс-формах под давлением прессования от 10 до 91,2 МПа. Изготовленные образцы 1 сутки выдерживались в лаборатории, затем твердели при температуре 95 °С по следующему режиму ТВО: подъем температуры – 3 часа, изотермическая выдержка – 6 часов, охлаждение – 4 часа.

Т а б л и ц а 4.6

Составы смесей вяжущих по матрице планирования эксперимента

№	Кодовые значения факторов			Натуральные значения факторов			Гранит, %	Песок, %	NaOH, %	Вода, %	Силикат Na/вода	$P_{\text{прес}}$, МПа
	X_1	X_2	X_3	X_1	X_2	X_3						
	Шлак	$\lg(P_{\text{прес}})$	Силикат Na	Шлак, %	$\lg(P_{\text{прес}})$	Силикат Na, %						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	-1	-1	-1	15	1,3	4,05	85	100	2,3	10,9	0,37	20
2	1	-1	-1	25	1,3	4,05	75	100	2,3	10,9	0,37	20
3	-1	1	-1	15	1,9	4,05	85	100	2,3	10,9	0,37	79,4
4	1	1	-1	25	1,9	4,05	75	100	2,3	10,9	0,37	79,4
5	-1	-1	1	15	1,3	6,75	85	100	3,8	14,4	0,47	20
6	1	-1	1	25	1,3	6,75	75	100	3,8	14,4	0,47	20
7	-1	1	1	15	1,9	6,75	85	100	3,8	14,4	0,47	79,4
8	1	1	1	25	1,9	6,75	75	100	3,8	14,4	0,47	79,4
9	-1,215	0	0	13,92	1,6	5,4	86,08	100	3,1	12,6	0,43	39,8
10	1,215	0	0	26,08	1,6	5,4	73,92	100	3,1	12,6	0,43	39,8
11	0	-1,215	0	20	1,24	5,4	80	100	3,1	12,6	0,43	17,2
12	0	1,215	0	20	1,96	5,4	80	100	3,1	12,6	0,43	92,2
13	0	0	-1,215	20	1,6	3,76	80	100	2,1	10,7	0,35	39,8
14	0	0	1,215	20	1,6	7,04	80	100	4	14,7	0,48	39,8
15	0	0	0	20	1,6	5,4	80	100	3,1	12,6	0,43	39,8

По результатам испытания прочности минерально-щелочного вяжущего получена математическая зависимость, выраженная уравнением следующего вида:

$$y = 53,328 + 7,983 \cdot X_1 + 8,143 \cdot X_2 + 2,592 \cdot X_3 + 4,67 X_1 \cdot X_2 - 3,437 \cdot X_1 \cdot X_3 - 1,865 \cdot X_2 \cdot X_3 - 5,014 \cdot X_1^2 - 3,845 \cdot X_2^2.$$

Коэффициенты регрессии этого уравнения свидетельствуют о том, что основное влияние на прочность вяжущего оказывают содержание в смеси шлака и давление прессования, при котором формируются образцы. С увеличением расхода шлака и давления прессования повышается прочность минерально-щелочного вяжущего. Эта закономерность наглядно проиллюстрирована на графике (рис. 4.7,а), из которого видно, что более значительно прочность возрастает с повышением расхода шлака в пределах от 20 до 26 % и давления от 20 до 91,2 МПа. За счет увеличения расхода шлака можно повысить прочность с 40 до 70 МПа.

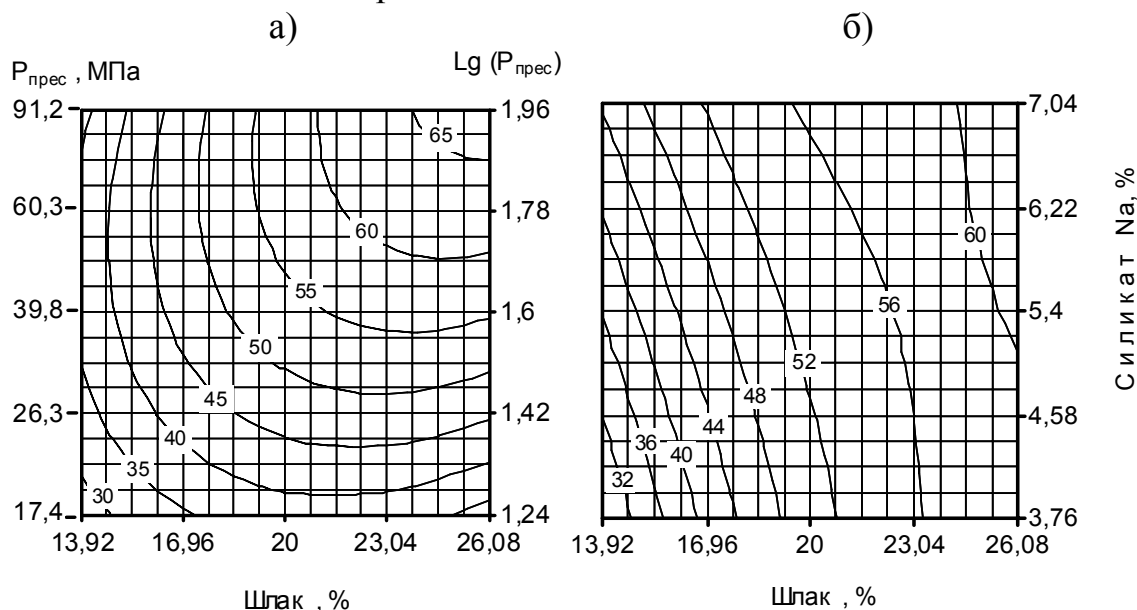


Рис. 4.7. Прочность вяжущего при сжатии в зависимости от содержания шлака и давления прессования (а), а также содержания силиката натрия (б)

Меньшее влияние на прочность минерально-щелочного вяжущего, формируемого прессованием, как следует из уравнения и графика, представленного на рис. 4.7,б, оказывает содержание в составе вяжущего силиката натрия. Двукратное увеличение силиката натрия дает меньший эффект по прочности, чем увеличение расхода шлака. В связи с этим исключается необходимость введения в состав вяжущего, формируемого прессованием, повышенного содержания силиката натрия.

Плотность минерально-щелочного вяжущего, как следует из графика (рис. 4.8) и уравнения

$$y = 2164,3 + 29,68 \cdot X_2 + 9,15 \cdot X_3 - 6,01 \cdot X_1 \cdot X_2 - 11,28 \cdot X_1 \cdot X_3 + 12,37 \cdot X_2^2,$$

в наибольшей степени зависит от давления формования и расхода силиката натрия; с увеличением числовых значений указанных параметров плотность возрастает с 2120 до 2220 кг/м³.

Проведенные эксперименты позволили установить, что вяжущие, имеющие различную консистенцию (от прессованных до литевых), твердеют в нормальных условиях только при использовании добавки шлака. При твер-

дении в нормальных условиях прочность вяжущих, полученных из пластичных смесей, на 5...30 % выше, чем прочность прессованных систем.

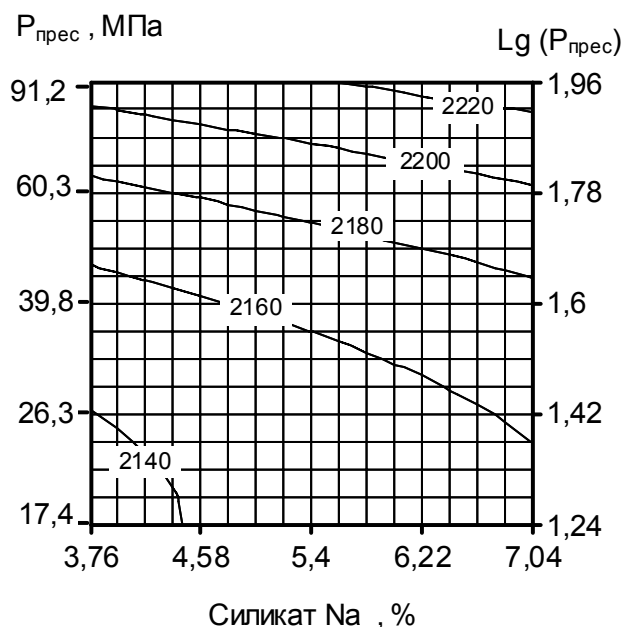


Рис. 4.8. Плотность минерально-щелочного вяжущего, кг/м³

Повышения прочности в прессованных системах можно достичь увеличением давления прессования с 17 до 92 МПа, что является нетехнологичным приемом.

Определены составы вяжущих, формируемых прессованием под давлением не более 20...40 МПа и характеризующихся прочностью 35...52 МПа при расходе шлака 20...26 %, силиката натрия не более 5 % и гидроксида натрия 2...2,5 % от веса вяжущего.

Выявлено, что прессование смесей под давлением позволяет в 2...2,5 раза сократить расход дорогостоящего компонента — жидкого стекла.

4.2.3. Влияние расхода комплексного активатора и добавки шлака на свойства вяжущего

Проведенные исследования подтвердили возможность получения минерально-щелочного 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. 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; в качестве комплексного активатора изучалось влияние NaOH и натриевого жидкого стекла с $M_c=2,7$, плотностью 1,47 г/см³, 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. 4.7).

Т а б л и ц а 4.7

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. размягчения	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

Исследование прочности, водостойкости 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.

Результаты, представленные в табл. 4.7, 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. 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.

В наибольшей степени повысить прочность вяжущего позволяет увеличение дозировки шлака до 25 %, что видно из графиков, представленных на рис. 4.9. 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 приводят к повышению прочности до

45...50 МПа (рис. 4.9, 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. 4.9, б). На рис. 4.9, 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 интенсивнее набирают прочность вяжущие с высоким расходом щелочных активаторов.

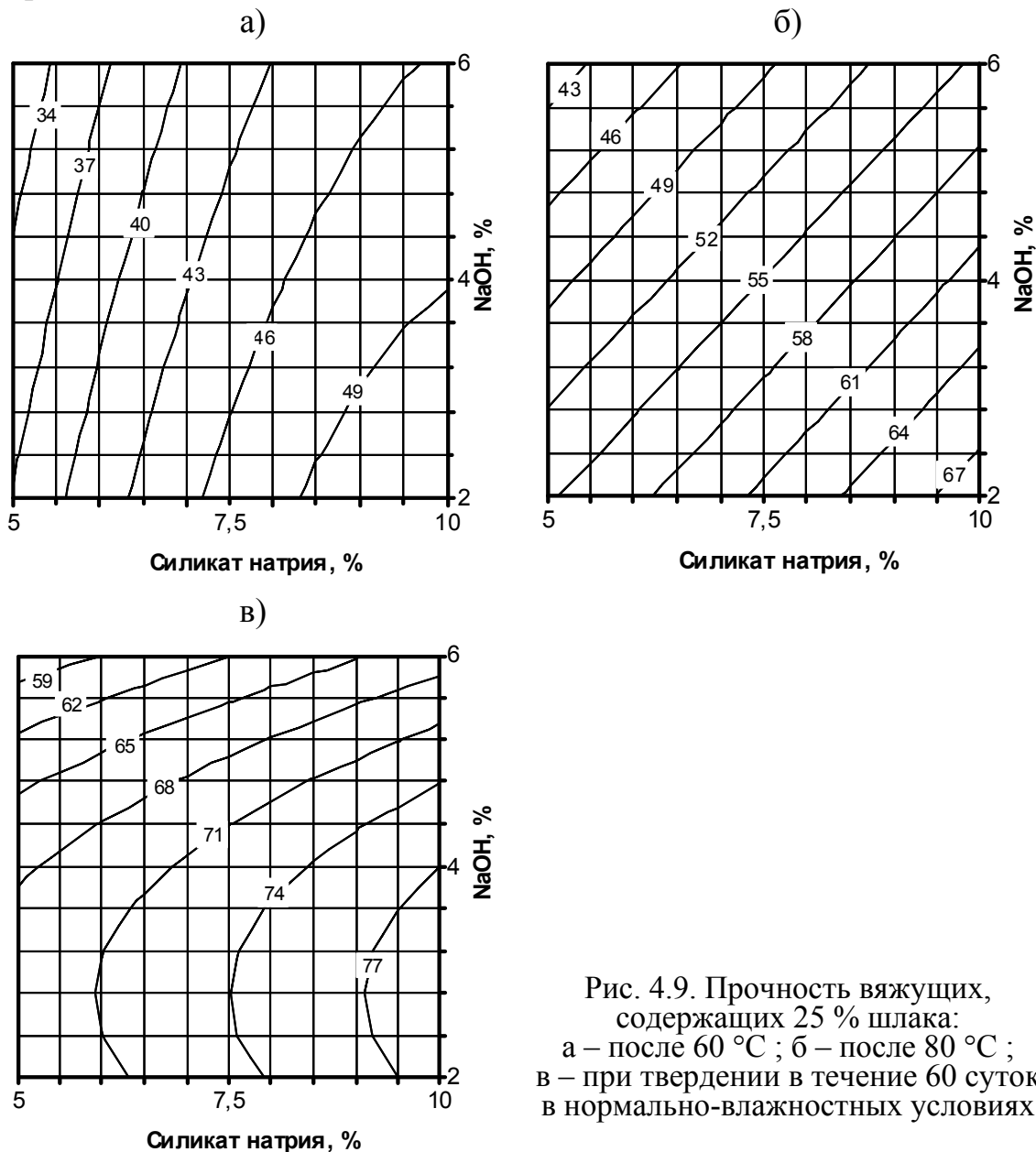


Рис. 4.9. Прочность вяжущих, содержащих 25 % шлака: а – после 60 °С ; б – после 80 °С ; в – при твердении в течение 60 суток в нормально-влажностных условиях

4.2.4. Влияние термической активации сырья на прочностные свойства вяжущих

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. При этом предпочтительны алюмосиликаты полевошпатовой группы и золошлаковые минералы. В соответствии с экспериментами [132], активация способствует ускорению реакций образования прочных полимерных структур, подобных природным цеолитам.

Были проведены сравнительные испытания эффективности применения для получения вяжущих термически активированных магматических горных пород [19]. 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. 4.8) позволили установить, что термическая активация алюмосиликатного сырья дает эффект только при твердении вяжущих в нормальных условиях. Величина прироста прочности для вяжущих составляет примерно 5...18 %, в зависимости от вида горной породы.

Т а б л и ц а 4.8

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	2	3	4	5
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

Окончание табл. 4.8

1	2	3	4	5
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.

4.2.5. Влияние дисперсности горной породы на физико-механические свойства минерально-щелочных вяжущих

Самой энергоемкой операцией при производстве минерально-щелочных вяжущих является помол горных пород. Увеличение дисперсности приводит к улучшению физико-механических свойств портландцемента за счет разрушения структурных связей в материале и образования дефектных участков. Вследствие большой энергии взаимодействия дефектных частиц ускоряется гидратация клинкерных минералов и увеличивается прочность цемента. Очевидно, что данная закономерность будет действовать при помолу необожженных горных пород.

Применяемые в качестве сырья для получения минерально-щелочного вяжущего магматические горные породы, как следует из рис. 4.10, обладают различной истинной плотностью, от которой во многом зависит измельчаемость горной породы. Наиболее высокой плотностью (2900...2970 кг/м³) характеризуются породы основного и ультраосновного состава – перидотит, базальт. Средними по плотности (2620...2735 кг/м³) оказались глубинные породы кислого состава с повышенным содержанием одного из минералов (роговая обманка, плагиоклаз, биотит) – граниты. Наименее плотной породой является гранит розовый.

Результаты исследований измельчаемости различных видов магматических горных пород, представленные на рис.4.11, получены при измельчении материала в металлической мельнице объемом 1,5 л.

При соотношении параметра измельчаемости горной породы с её плотностью установлено, что наиболее продолжительное измельчение характерно для самых плотных горных пород – базальта, перидотита, меньше по времени измельчаются граниты.

Эксперименты по оценке влияния дисперсности горных пород на свойства вяжущих проводились на составах смесей, полученных вибриро-

ванием, при содержании силиката Na – 12,5 %, NaOH – 3 % , воды – 25 % и оптимальном количестве добавки доменного шлака – 25 % от массы вяжущего. В опытах дисперсность горной породы изменялась от 350 до 650 м²/кг, а дисперсность шлака составляла $S_{вд}=380$ м²/кг.

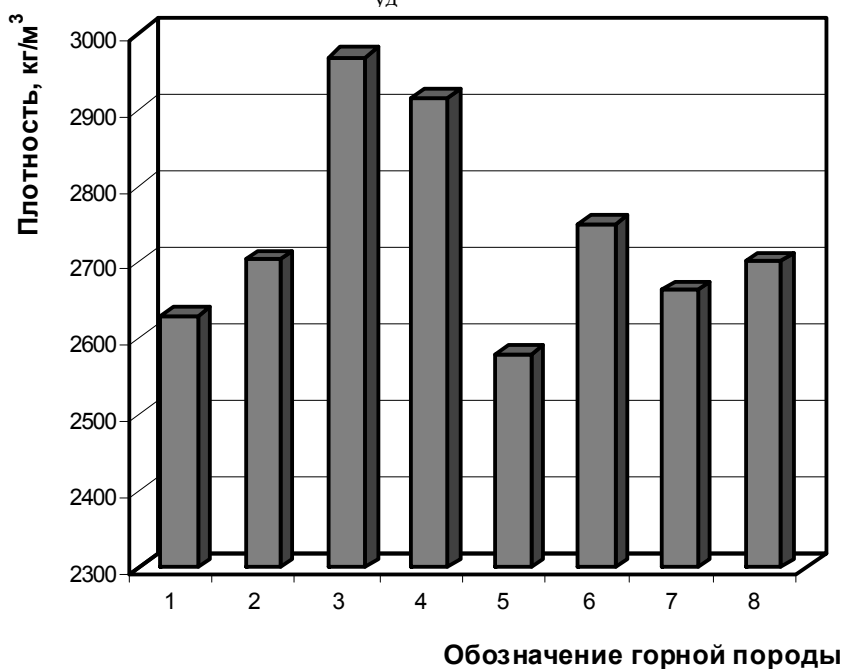


Рис. 4.10. Плотность горных пород:
 1 – гранит Павловский; 2 – гранит Хребетский; 3 – перидотит;
 4 – базальт; 5 – гранит розовый; 6 – гранит с роговой обманкой;
 7 – гранит биотитовый; 8 – гранит плагиоклазовый

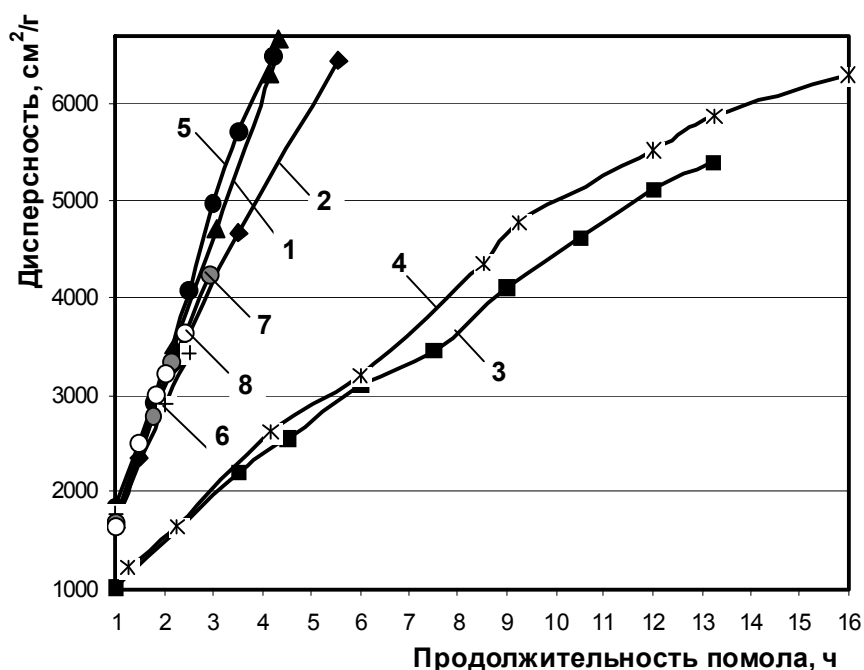


Рис. 4.11. Размалываемость горных пород. Обозначения по рис.4.10

Как видно из данных, приведенных на рис. 4.12, прочность минерально-щелочных вяжущих с добавкой шлака возрастает на 10...58 % с уве-

личением дисперсности горной породы с 350 до 650 м²/кг, что объясняется повышением реакционной способности горных пород к щелочам. Наиболее высокую реакционную активность проявляют перидотит, базальт, дацит, гранит розовый. Увеличение тонкости помола горных пород также способствует повышению водостойкости вяжущих (рис.4.13) до $K_{разм}=1 \dots 1,4$.

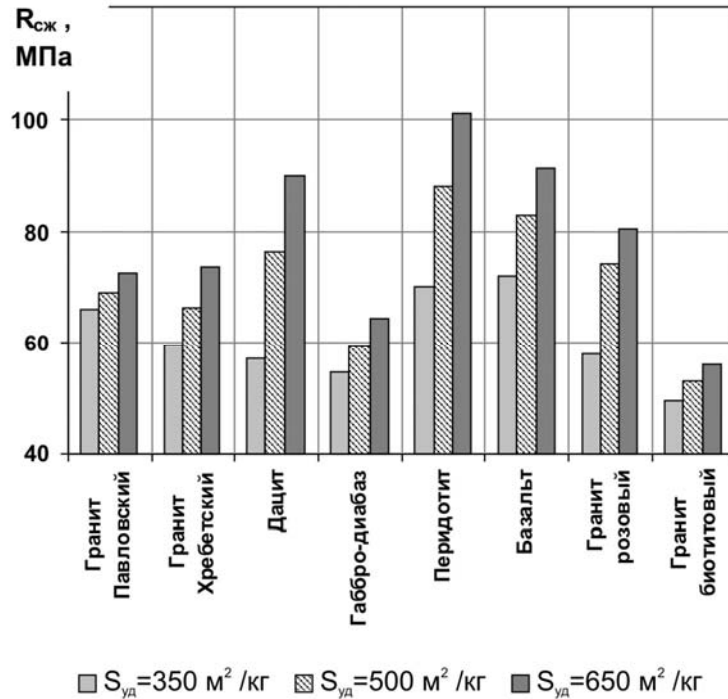


Рис. 4.12. Прочность вяжущих с 25 % добавкой шлака в зависимости от дисперсности горной породы

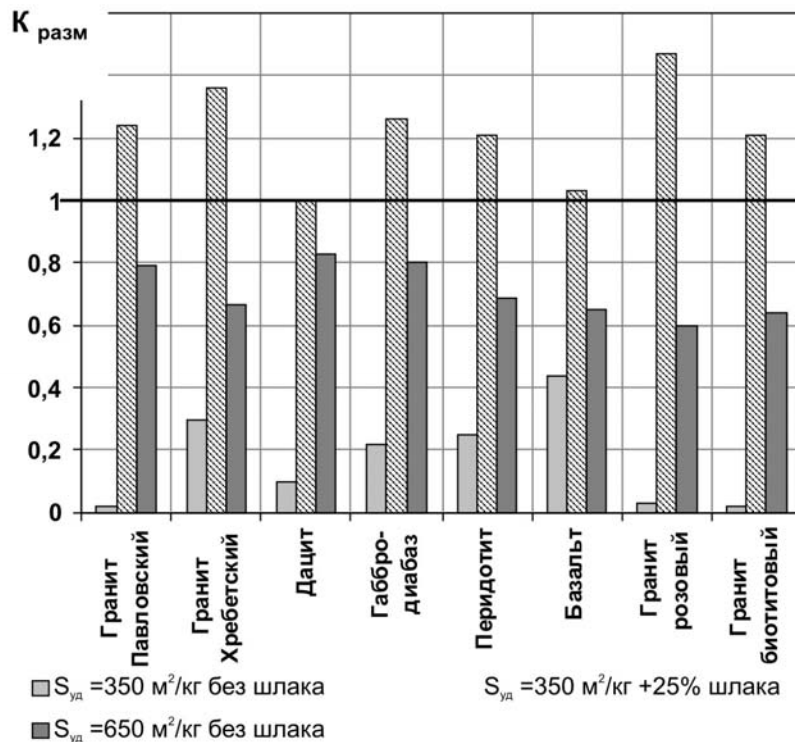


Рис. 4.13. Водостойкость вяжущих через 75 суток в зависимости от дисперсности горной породы

Таким образом, результаты исследований позволяют утверждать, что повышение дисперсности магматических горных пород с 350 до 650 м²/кг при помоле приводит к 1,5...2-кратному увеличению прочности вяжущих.

В состав минерально-щелочного вяжущего наряду с измельченной горной породой должна входить добавка шлака, оказывающая значительное воздействие на свойства получаемого композита. Наличие добавки шлака предполагает проведение комплексного исследования, направленного на изучение совместного влияния дисперсности горной породы и добавки шлака на свойства получаемого вяжущего. Подбор оптимальной тонкости помола компонентов позволит снизить энергоемкость производства и стоимость вяжущего.

Для исследования влияния дисперсности компонентов, входящих в состав минерально-щелочного вяжущего, была составлена двухфакторная матрица планирования эксперимента, в которой варьировались: X_1 – дисперсность гранита и X_2 – дисперсность шлака с интервалами варьирования (300±100) м²/кг. Неизменным параметром в матрице оставался состав вяжущего, который во всех опытах был следующий: 75 % – горной породы, 25 % – шлака, 12,5 % – силиката натрия, 3 % – гидроксида натрия и 25 % – воды по массе.

В данном опыте помимо прочности вяжущего оценивалась также удобоукладываемость смеси по расплыву стандартного конуса на встряхивающем столике. В результате получено уравнение

$$y=171,87+10,295\cdot X_1+6,523\cdot X_2+12,082\cdot X_1^2,$$

из которого следует, что увеличение дисперсности шлака и гранита приводит к улучшению удобоукладываемости смеси (рис. 4.14,а).

На процесс твердения вяжущего, как видно из рис. 4.14,б, построенного по уравнению $y=9,66 + 1,33\cdot X_1 + 2,35\cdot X_2 + 0,5\cdot X_1\cdot X_2 - 0,76\cdot X_1^2$, наибольшее влияние оказывает дисперсность шлака. На 3 сутки при использовании грубомолотого гранита и тонкодисперсной добавки шлака возможно получение вяжущего прочностью 9...11 МПа. С увеличением удельной поверхности горной породы до 325...400 м²/кг прочность вяжущих возрастает до 13 МПа.

На 28-е сутки прочность в зависимости от дисперсности шлака и гранита описывается уравнением вида $y = 43,79 + 3,23\cdot X_1 + 7,12\cdot X_2$ и изменяется в пределах от 33 до 56 МПа (рис.4.14,в). При тепловой обработке прочность вяжущего при дисперсности шлака менее 280 м²/кг мало зависит от дисперсности горной породы, а при дисперсности горной породы свыше 300 м²/кг наблюдается значительный прирост прочности с повышением дисперсности шлака, что видно из графика (рис. 4.14, г), построенного по уравнению

$$y=39,92 + 4,03\cdot X_1 + 6,21\cdot X_2 + 2,57\cdot X_1^2 - 4,33\cdot X_2^2.$$

Прочность вяжущих, твердевших при тепловой обработке, на 10...20 % ниже, чем их прочность при твердении в нормальных условиях.

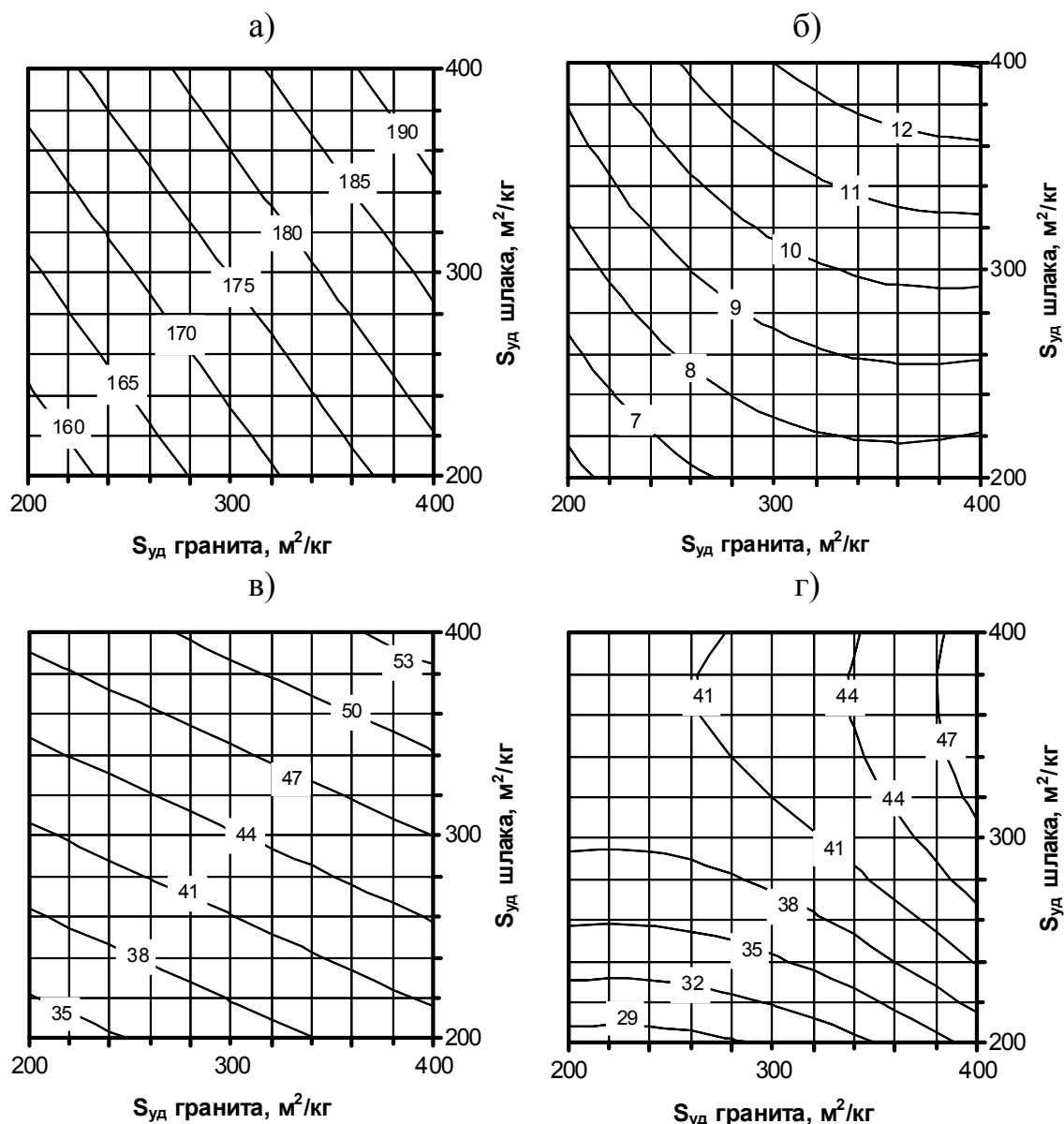


Рис. 4.14. Влияние удельной поверхности компонентов вяжущего на расплыв смеси (а), прочность через 3 суток (б), через 28 суток (в) и после ТВО при 80 °С (г)

Проведенные исследования свидетельствуют о возможности получения вяжущих на основе сырьевых компонентов с невысокой удельной поверхностью. При производстве таких материалов необходимо учитывать, что входящий в состав вяжущего грубодисперсный шлак отличается меньшей реакционной способностью, чем тонкоизмельченный шлак, а это, в свою очередь, сказывается на степени и скорости его взаимодействия со щелочным активатором. Таким образом, применение грубомолотой добавки шлака предполагает использование более сильного щелочного активатора.

Во многих работах отечественных и зарубежных ученых по бесцементным вяжущим подчеркивается, что сильным активатором является низкомодульное жидкое стекло с $M_c = 1,1 \dots 1,7$.

Для дальнейшей оптимизации состава минерально-щелочного вяжущего с добавкой доменного шлака было исследовано влияние силикатного модуля жидкого стекла и дисперсности шлака на прочностные свойства вяжущего. С этой целью был составлен и реализован двухфакторный план эксперимента со следующими факторами: X_1 – дисперсность шлака (258 ± 92) m^2/kg ; X_2 – силикатный модуль жидкого стекла $M_c = 1,39 \pm 0,2$. Эксперимент был проведен с применением натриевого жидкого стекла с $M_c = 1,59$, плотностью $1,6 \text{ г/см}^3$, в котором содержалось 42,7 % сухого силиката натрия. Для снижения силикатного модуля жидкого стекла использовался гидроксид натрия в расчете: 7,3 г NaOH на 100 г жидкого стекла ($M_c = 1,19$); 3,1 г NaOH на 100 г жидкого стекла ($M_c = 1,39$). При последующем растворении комплексного активатора в воде получался активирующий раствор. Общее содержание активирующего раствора от массы шлака и гранита составляло 39,5 %. При этом общее содержание воды во всех составах было постоянным и равным 28,6 %.

Все составы вяжущего были приготовлены с одинаковым расходом шлака – 25 % от массы гранита (табл. 4.9). Для получения вяжущего использовался мелкий заполнитель – кварцевый песок с $M_{кр} = 1,5$, содержание которого в составе вяжущего составляло 1:2.

Т а б л и ц а 4.9

Составы минерально-щелочных вяжущих в зависимости от дисперсности добавки шлака и силикатного модуля комплексного активатора и их содержания в смеси

№ п/п	Состав вяжущего, %				Дисперсность шлака		M _c активатора	
	Гранит	Шлак	Комплексный активатор в пересчете на сухое	Вода	значения		значения	
натуральные, м ² /кг					кодовые	натуральные	кодовые	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	75	25	10,5	28,6	166	-1	1,19	-1
2			10,5		350	1	1,19	-1
3			10,7		166	-1	1,59	1
4			10,7		350	1	1,59	1
5	75	25	10,6	28,6	166	-1	1,39	0
6			10,6		350	1	1,39	0
7			10,5		258	0	1,19	-1
8			10,7		258	0	1,59	1
9	75	25	10,6	28,6	258	0	1,39	0
10			11,9		258		1,39	
11			9,1		258		1,39	
12			7,7		258		1,39	

Примечание. Составы 1...9 запроектированы по центральному композиционному ортогональному двухфакторному плану.

Как следует из рис. 4.15, формовочные смеси минерально-щелочного вяжущего обладают достаточно хорошей удобоукладываемостью, и математическая зависимость расплыва конуса смеси от дисперсности шлака имеет вид

$$y = 181,65 + 4,414 \cdot X_1 - 8,373 \cdot X_2.$$

Подвижность смеси улучшается с увеличением разжижающей способности комплексного активатора, то есть с понижением силикатного модуля раствора жидкого стекла, применяемого для получения вяжущего, а также с увеличением тонкости помола шлака.

Прочность минерально-щелочного вяжущего при твердении в нормальных условиях в течение 28 суток (рис.4.16), как видно из уравнения

$$y = 44,69 + 6,11 \cdot X_1 - 0,97 \cdot X_2 - 3,655 \cdot X_1^2 + 3,875 \cdot X_2^2,$$

в большей степени зависит от дисперсности шлака, чем от силикатного модуля жидкого стекла. С увеличением дисперсности и уменьшением силикатного модуля активатора прочность вяжущего возрастает.

Значительно сократить продолжительность твердения вяжущих позволяет применение кратковременной тепловой обработки (рис.4.17 и 4.18). С ростом температуры от 60 до 80 °С при увеличении тонкости помола повышение силикатного модуля активатора не влияет существенно на прочность вяжущего (прочность повышается на 10...15%), что и видно из следующих уравнений:

$$y(60 \text{ } ^\circ\text{C}) = 28,042 + 7,333 \cdot X_1 + 4,688 \cdot X_2^2,$$

$$y(80 \text{ } ^\circ\text{C}) = 35,221 + 9,519 \cdot X_1 + 2,363 \cdot X_2^2.$$

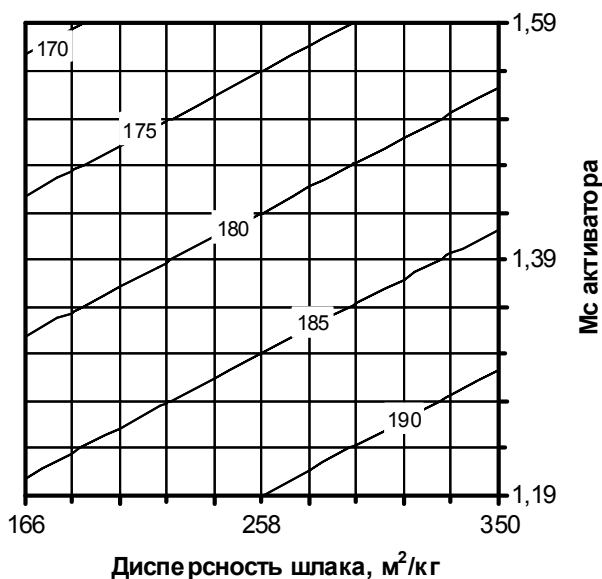


Рис. 4.15. Расплыв конуса смеси на встряхивающем столике в зависимости от дисперсности шлака и силикатного модуля активатора

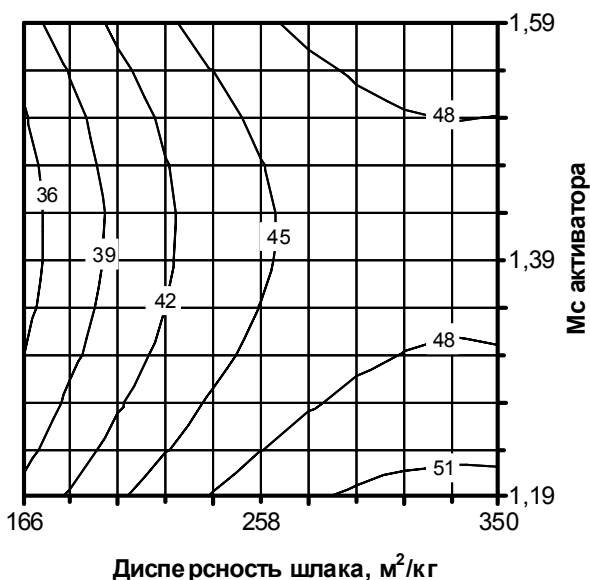
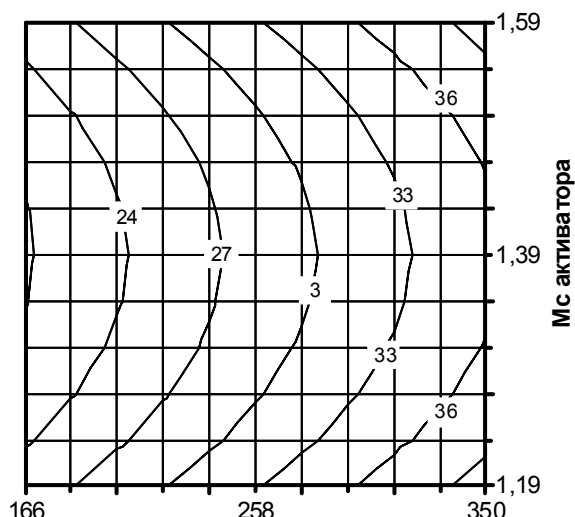
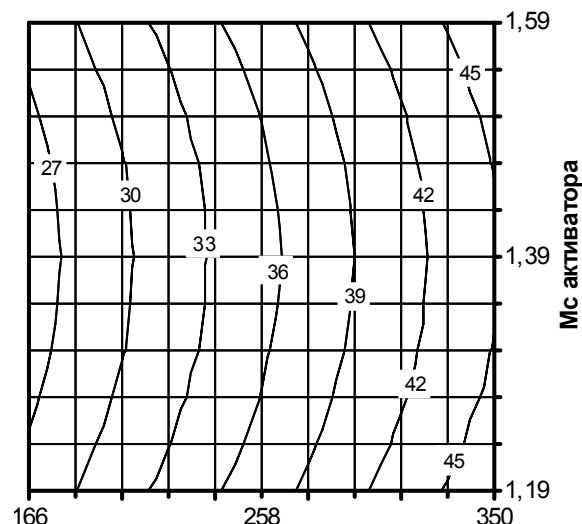


Рис. 4.16. Прочность вяжущего при твердении в нормальных условиях



Дисперсность шлака, m^2/kg
Рис. 4.17. Прочность вяжущего после ТВО при 60 °С



Дисперсность шлака, m^2/kg
Рис. 4.18. Прочность вяжущего после ТВО при 80 °С

Однако, в связи с прохождением деструктивных процессов под воздействием температуры, прочность вяжущих после тепловой обработки не доходит до прочности, достигаемой при твердении в нормальных условиях.

При дальнейшей оптимизации составов (см. табл. 4.9, составы 9...12) в качестве варьирующего фактора рассматривалось влияние расхода комплексного активатора с $M_c=1,39$.

Анализ результатов, представленных на рис. 4.19, показал, что увеличение расхода комплексного активатора с 7,7 до 9 % практически не влияет на прочность вяжущего, твердеющего при тепловой обработке. С увеличением количества активатора с 9 до 12 % отмечается значительный прирост прочности вяжущих, твердеющих при различных режимах. Прочность вяжущих после ТВО при максимальных дозировках активатора достигает 35...42 МПа, что на 30 % ниже, чем при твердении вяжущего аналогичного состава в нормальных условиях.

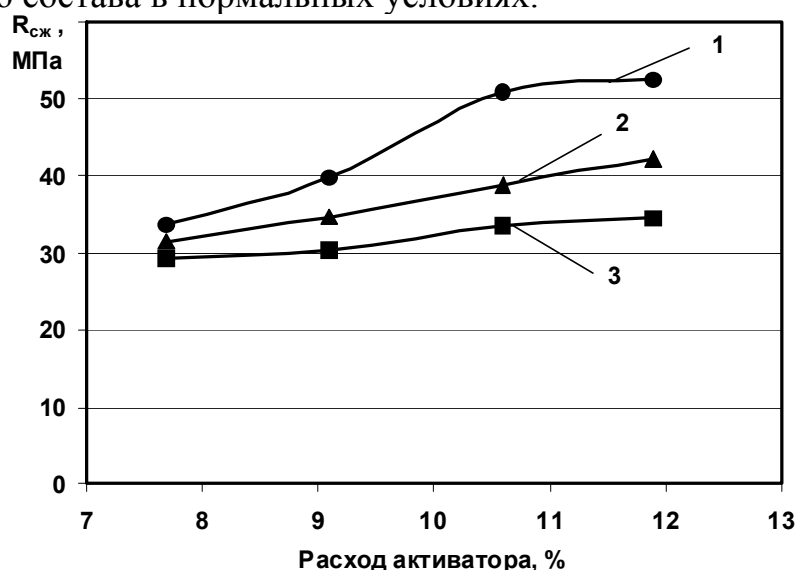


Рис. 4.19. Прочность вяжущего в зависимости от расхода активатора с $M_c=1,39$ при твердении в различных условиях:
1 – ТВО при 80 °С; 2 – ТВО при 95 °С; 3 – 28 суток в нормальных условиях

Таким образом, за счет увеличения дисперсности шлака, повышения щелочности жидкого стекла и увеличения его содержания может быть существенно повышена прочность минерально-щелочного вяжущего.

4.2.6. Влияние условий твердения на свойства вяжущих

Наличие в составе минерально-щелочного вяжущего шлака, проявляющего высокую гидравлическую активность при взаимодействии со щелочным активизатором, обуславливает его твердение во влажных условиях. В связи с этим представляют интерес сравнительные исследования твердения вяжущих в условиях различной влажности.

На рис. 4.20а и 4.21а показаны графики набора прочности образцов минерально-щелочного вяжущего на основе гранита и базальта при их твердении в нормально-влажностных условиях и в воде при расходе: шлака – от 6 до 24 %, силиката натрия – 12,5 % и воды – в количестве 27,5 % от твердого вещества.

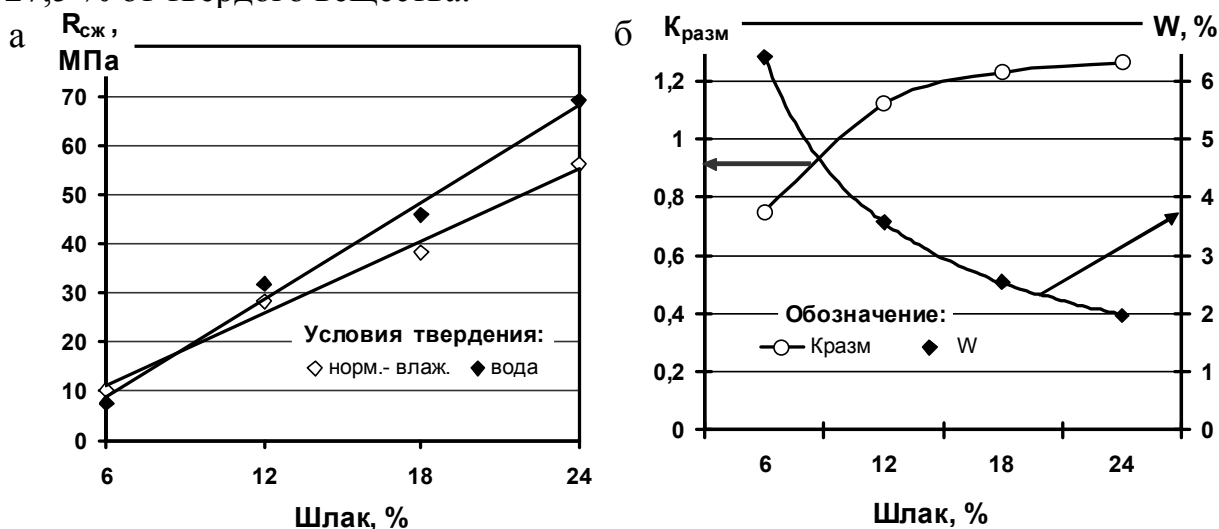


Рис. 4.20. Влияние дозировки шлака и условий твердения на прочность при сжатии (а), водостойкость и коэффициент размягчения (б) вяжущего на основе гранита

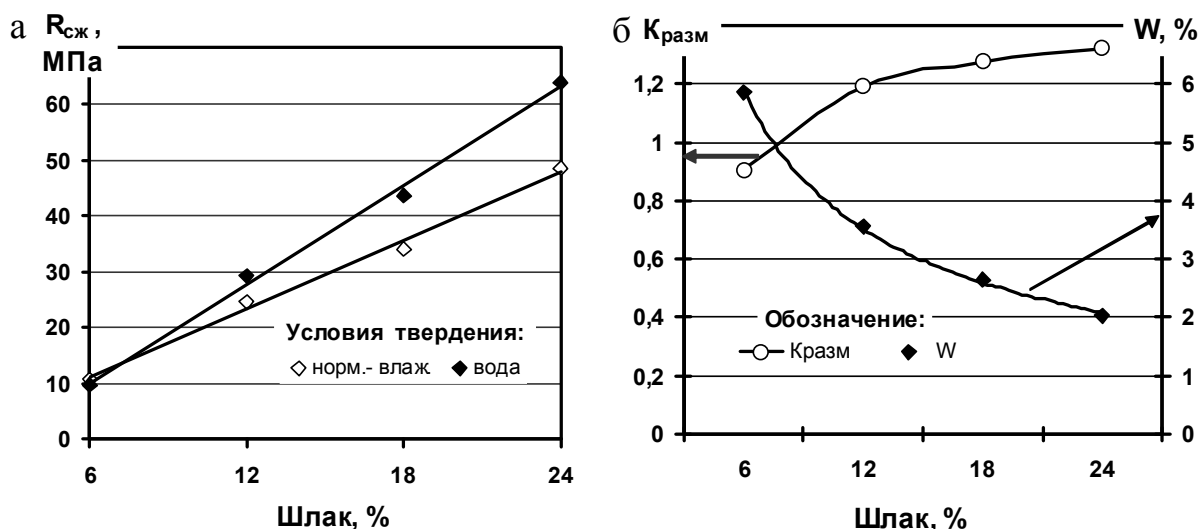


Рис. 4.21. Влияние дозировки шлака и условий твердения вяжущего на основе базальта на прочность при сжатии (а), водопоглощение и коэффициент размягчения (б)

Как видно из графиков, изображенных на рис. 4.20а и 4.21а, при расходе шлака 6 % прочность образцов, твердевших в воде и в воздушно-влажностных условиях, примерно одинакова. Увеличение доли шлака в вяжущем с 6 до 24 % приводит к увеличению разрыва между прочностными характеристиками вяжущих, твердевших в различных условиях, до 15 МПа. Твердение вяжущих в воде происходит более интенсивно, чем в нормально-влажностных условиях. Прочность вяжущих при твердении в воде в зависимости от содержания шлака на 26...32 % выше, чем при их твердении в нормальных условиях.

Коэффициент размягчения вяжущих K_p через 60 суток выдержки образцов с увеличением расхода шлака с 6 до 24 % повышается с 0,7...0,85 до 1,3...1,4 (рис. 4.20,б и 4.21,б), что свидетельствует о том, что вяжущее с более высоким содержанием шлака продолжает твердеть при насыщении водой.

В табл. 4.10 представлены данные по исследованию влияния температуры изотермической выдержки тепловой обработки (ТО) на прочностные свойства минерально-щелочных вяжущих с добавкой и без добавки шлака. ТО проводилась в сухих условиях в сушильном шкафу и во влажных условиях в пропарочной камере. Подъем температуры осуществлялся равномерно в течение 3 часов, затем производилась изотермическая выдержка в течение 6 часов при температурах 60, 80 и 100 °С при последующем остывании в течение 10 часов.

Т а б л и ц а 4.10

Влияние режимов ТО на прочность вяжущих

№ п/п	Параметры состава		Прочность вяжущих, МПа, после ТО при температуре		
	Горная порода	Шлак, %	60 °С	80 °С	100 °С
Сухие условия					
1	Гранит Хребетский	0	0,3	33,0	53,1
2		25	31,3	47	46,8
3	Гранит Павловский	0	0,8	32,8	48,6
4		25	36,5	74,6	49,2
5	Дацит	0	23,8	40,8	48,4
6		25	38,5	67	55
7	Габбро-диабаз	0	0,4	26,8	43,2
8		25	33,3	60	45
Влажные условия					
1	Гранит Хребетский	0	0	5	10,8
2		25	40,5	60,5	75,8
3	Гранит Павловский	0	0	6,5	8,2
4		25	46,8	66,4	76,3
5	Дацит	0	0	2,5	5,8
6		25	45,8	80,8	62,9
7	Габбро-диабаз	0	0	3,5	7,7
8		25	34,6	42,3	64,5

При изготовлении вяжущих использовались 4 магматические горные породы, измельченные до дисперсности 350 м²/кг. Для обеспечения твердения вяжущего в него вводился комплексный активатор, состоящий из силикатов натрия (жидкого стекла). Расход силикатов натрия, гидроксида натрия и воды в составе вяжущего был принят, соответственно, 12,5; 3; 25 % от массы вяжущего.

Согласно данным, приведенным в табл. 4.11, условия твердения и добавка шлака оказывают значительное влияние на прочность вяжущих. При твердении вяжущих без добавки шлака в сухих условиях повышение температуры ТО приводит к росту прочности, а во влажных условиях их прочность в 5...10 раз ниже. Прочность вяжущих, содержащих добавку шлака, при твердении во влажных условиях с ростом температуры повышается (табл. 4.11). Твердение вяжущих с добавкой шлака в сухих условиях эффективно при температуре не более 80 °С. При температуре сухого прогрева 100 °С происходит снижение прочности. Прочность вяжущих, модифицированных шлаком, после тепловой обработки при 80 °С достигает 60,5...80,8 МПа.

Т а б л и ц а 4.11

Свойства минерально-щелочных вяжущих в зависимости от дозировки активатора NaOH и температуры тепловой обработки

№	Порода	NaOH, % от массы породы	Коэффициент размягчения после насыщения вяжущего водой в течение	
			2 сут	2 мес
1	Габбро-диабаз	3	0,45	0,33
2		6	0,64	0,50
3	Аплит-гранит	3	0,3	0,22
4		6	0,57	0,43
5	Гранит	3	0,4	0,22
6		6	0,6	0,42
7	Дацит	3	0,3	0,23
8		6	0,34	0,28

Результаты экспериментального исследования показывают, что режимы тепловой обработки, обеспечивающие твердение вяжущих, зависят от наличия в их составе добавки шлака: в сухих условиях лучше твердеют вяжущие без добавки, а во влажных – вяжущие с добавкой шлака.

Изучение влияния добавки шлака на прочностные характеристики вяжущих, твердевших при различной влажности, а также на их водостойкость позволяет сделать вывод о том, что минерально-щелочное вяжущее без добавки шлака относится к воздушным, а с добавкой шлака – к гидравлическим вяжущим.

4.3. Водостойкость вяжущих на основе магматических горных пород

Вяжущие на основе магматических горных пород, активированных щелочами без модифицирующих добавок, характеризуются высокой прочностью, но имеют низкую водостойкость, что существенно снижает область применения этих материалов.

С целью поиска активатора, способного повысить водостойкость вяжущего, был изучен комплексный активатор на основе соединений гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, карбоната натрия Na_2CO_3 , на который, по мнению ряда ученых [74], могут быть заменены гидроксиды щелочных металлов NaOH и KOH в составах шлакощелочных и минерально-шлаковых вяжущих.

Минерально-щелочное вяжущее было изготовлено из формовочных смесей влажностью 14...16 % по методике [31]. Результаты исследования прочности и водостойкости приведены в табл. 4.12.

Т а б л и ц а 4.12

Свойства минерально-щелочных вяжущих в зависимости от комплексного активатора на основе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и Na_2CO_3

№	Порода	Активатор твердения, %, от веса породы			Плотность в сухом состоянии, кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа, после			Коэффициент размягчения	
		Na_2CO_3	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	NaOH		$t=80^\circ\text{C}$	$t=150^\circ\text{C}$	$t=330^\circ\text{C}$	2 сут	60 сут
1	Аплит-гранит	4	3	3	1704	9,35	20	26,3	0,51	0,40
2		8	6	6	1605	5,5	12,6	14,1	0,35	0,25
3	Габбро-диабаз	4	3	3	1975	15,2	37,3	43,2	0,55	0,31
4		8	6	6	1780	8,6	19,0	25,4	0,25	0,12
5	Гранит	4	3	3	1730	8,1	16,8	17,1	0,54	0,33
6		8	6	6	1700	2,6	6,3	8,2	0,35	0,15

Из данных, представленных в табл. 4.12, видно, что комплексный активатор на основе Na_2CO_3 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ даже при высокой температуре тепловой обработки не позволяет получать вяжущее, обладающее высокой прочностью и водостойкостью. По сравнению с индивидуально вводимым гидроксидом натрия (см. табл. 4.11), комплексный активатор на основе смеси $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaOH}$ снижает прочность вяжущего в 2,8...7,2 раза (см. табл. 4.12), что связано с образованием в ходе обменных реакций между Na_2CO_3 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ карбоната кальция, который является нетвердеющим соединением.

Использование комплексного активатора на основе силиката натрия и гидроксида натрия, по сравнению с остальными, ранее рассмотренными активаторами твердения, позволяет повысить водостойкость вяжущего (рис. 4.22). Так, коэффициент размягчения вяжущих, полученных вибриро-

ванием, в некоторых составах через 60 суток достигает 0,5, а у прессованных вяжущих – 0,6...0,9.

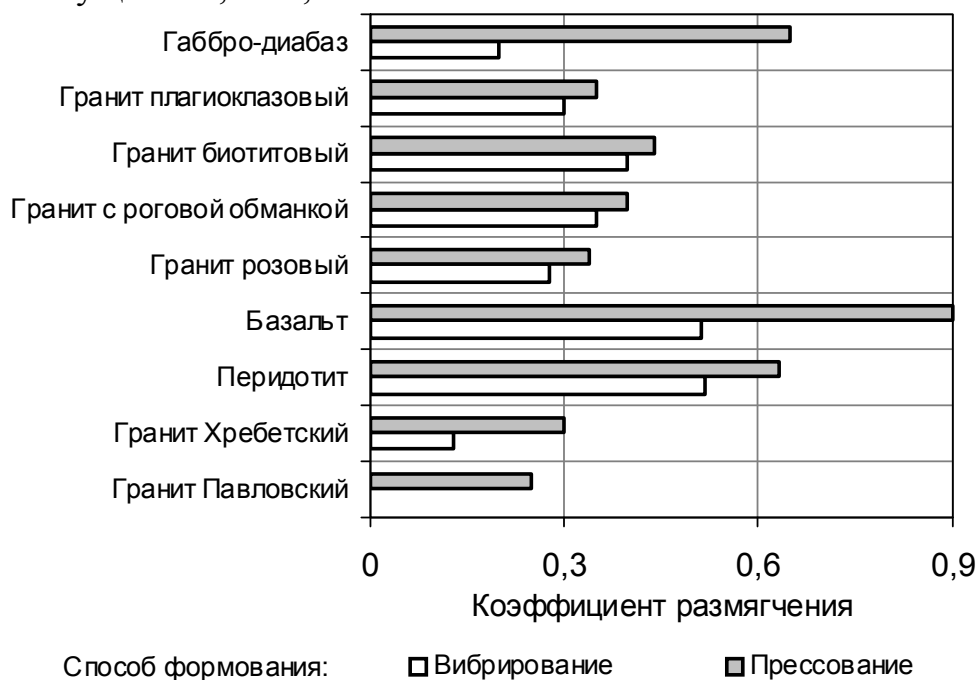


Рис. 4.22. Коэффициент размягчения минерально-щелочных вяжущих через 60 суток

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 [70, 72, 77, 80, 110] использовали металлорганические гидрофобизаторы, гидроксид алюминия, шлак. По данным В.Д. Глуховского [87], Р.З. и Н.Р. Рахимовых [89, 100] и Davidovits [132], 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 [179, 194]. Поэтому при введении метакАОлина в составы минерально-щелочного вяжущего необходимо учитывать влияние этой добавки на свойства вяжущего.

Для изучения 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. Исследования были проведены на составах вяжущих, содержащих 6 % гидроксида натрия и формируемых прессованием под давлением 25 МПа при В/Т=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. 4.13, показывают, что наиболее эффективной модифицирующей добавкой с точки зрения повы-

шения 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 [39].

Т а б л и ц а 4.13

Свойства вяжущих в зависимости от вида и содержания модифицирующих добавок

№	Порода	Активатор твердения, %, от веса породы				Плотность в сухом состоянии, кг/м ³	R _{сж} , МПа, после тепловой обработки при			Коеф. 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	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	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 в состав вяжущего каолина и метаксаолина наблюдается незначительное снижение его прочности и водостойкости.

На водостойкость вяжущего влияние оказывает не только содержание в нем шлака. Не меньшее значение имеет дозировка активатора твердения – силиката натрия. График, приведенный на рис. 4.23, показывает, что повышение расхода активатора оказывает наибольшее влияние на водостойкость при низких дозировках активатора и повышенном расходе шлака, что можно объяснить дефицитом активатора для полного связывания шлака.

Как уже отмечалось, на водостойкость вяжущего определяющее влияние оказывает добавка шлака. Однако степень этого влияния зависит от вида горной породы (рис. 4.24).

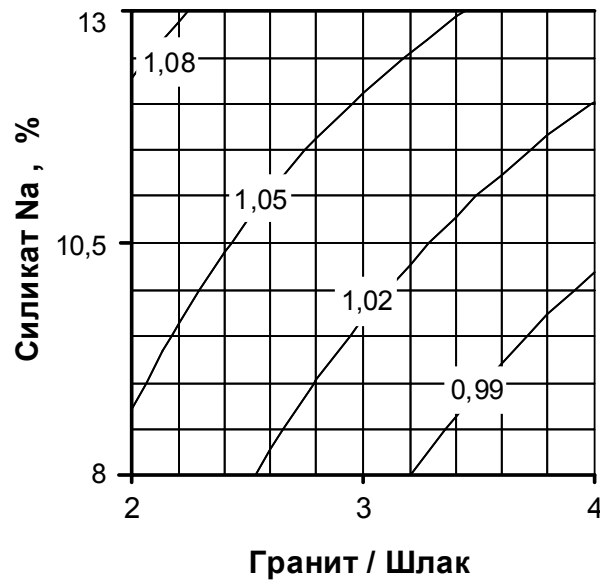


Рис. 4.23. Коэффициент размягчения вяжущих на основе гранита Павловского, запроектированных по составам, приведенным в табл. 4.1

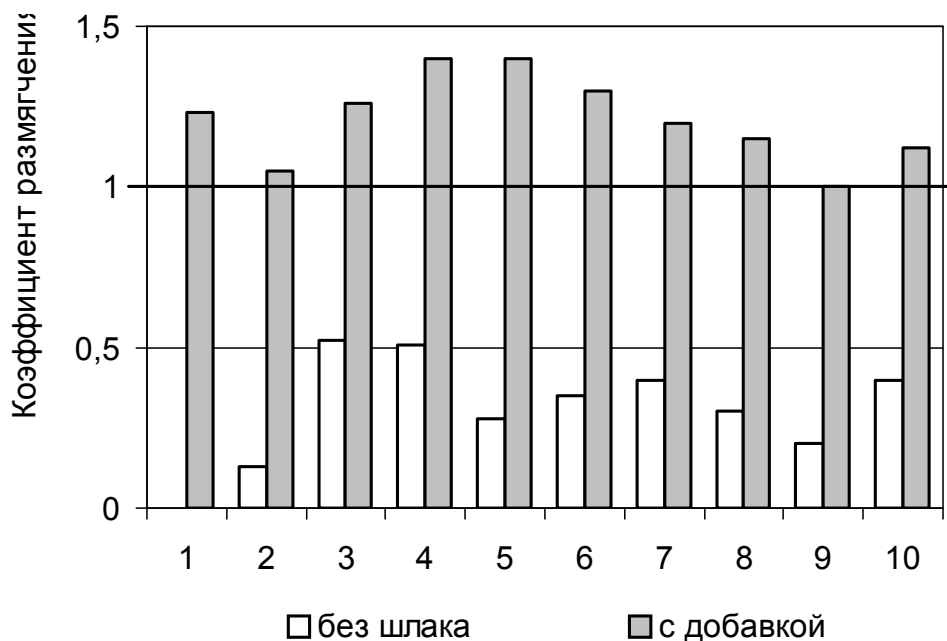


Рис. 4.24. Коэффициент размягчения минерально-щелочных вяжущих, изготовленных на основе различных магматических горных пород с 25% добавкой шлака и без добавки:
 1 – гранита Павловского; 2 – гранита Хребетского; 3 – перидотита; 4 – базальта; 5 – гранита розового; 6 – гранита с роговой обманкой; 7 – гранита биотитового; 8 – гранита плагиоклазового; 9 – габбро-диабазы; 10 – дацита

В соответствии с результатами исследований можно отметить, что минерально-щелочное вяжущее без добавки шлака характеризуется низкой водостойкостью. Применение модифицирующих добавок, таких, как мета-каолин, каолин, гидроксид алюминия, позволит повысить кратковремен-

ную водостойкость вяжущего, но не гарантирует его длительной водостойкости. Наиболее эффективным приемом повышения водостойкости является использование добавки доменного шлака в количестве 12...25 %.

Графики водостойкости и водопоглощения (рис. 4.25), построенные по уравнениям

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

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

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 %.

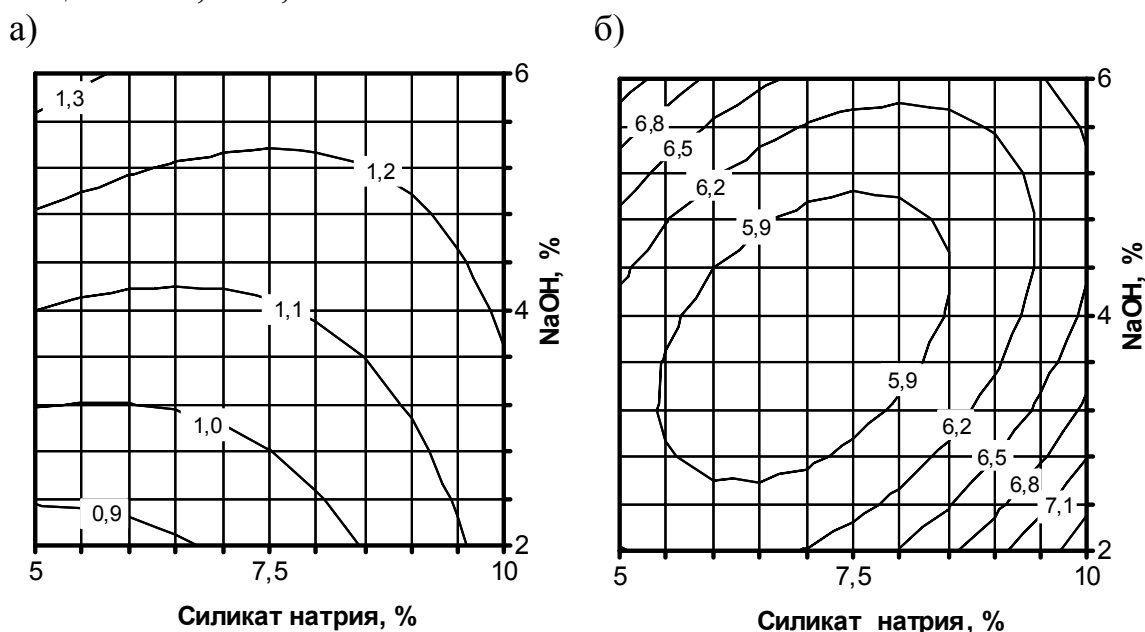


Рис. 4.25. Водостойкость (а) и водопоглощение (б) вяжущих, содержащих 25 % шлака, через 60 суток водонасыщения

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. 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.

4.4. Усадка минерально-щелочного вяжущего

Одним из основных факторов, влияющих на долговечность бетонов, приготовленных с применением минерально-щелочных (геополимерных) вяжущих, является усадка вяжущего камня, которая определяет его низкую трещиностойкость.

Результаты исследования усадки минерально-щелочного вяжущего в зависимости от вида и содержания щелочного активатора, водовяжущего отношения, дисперсности добавки шлака, используемой для получения вяжущих, приведенные в табл. 4.1, позволяют отметить, что усадка минерально-щелочного вяжущего зависит от влияния совокупности рассматриваемых факторов и вида горных пород, используемых для получения вяжущих. Наибольшее влияние на усадку вяжущих на основе гранита и габбро-диабаз оказывают водотвердое отношение и содержание силиката натрия, а у вяжущих на основе базальта добавляется еще и воздействие щелочи NaOH (см. табл. 4.2). Усадка вяжущих повышается с увеличением соотношения вода/твердое вещество и уменьшением содержания силиката натрия (рис. 4.26).

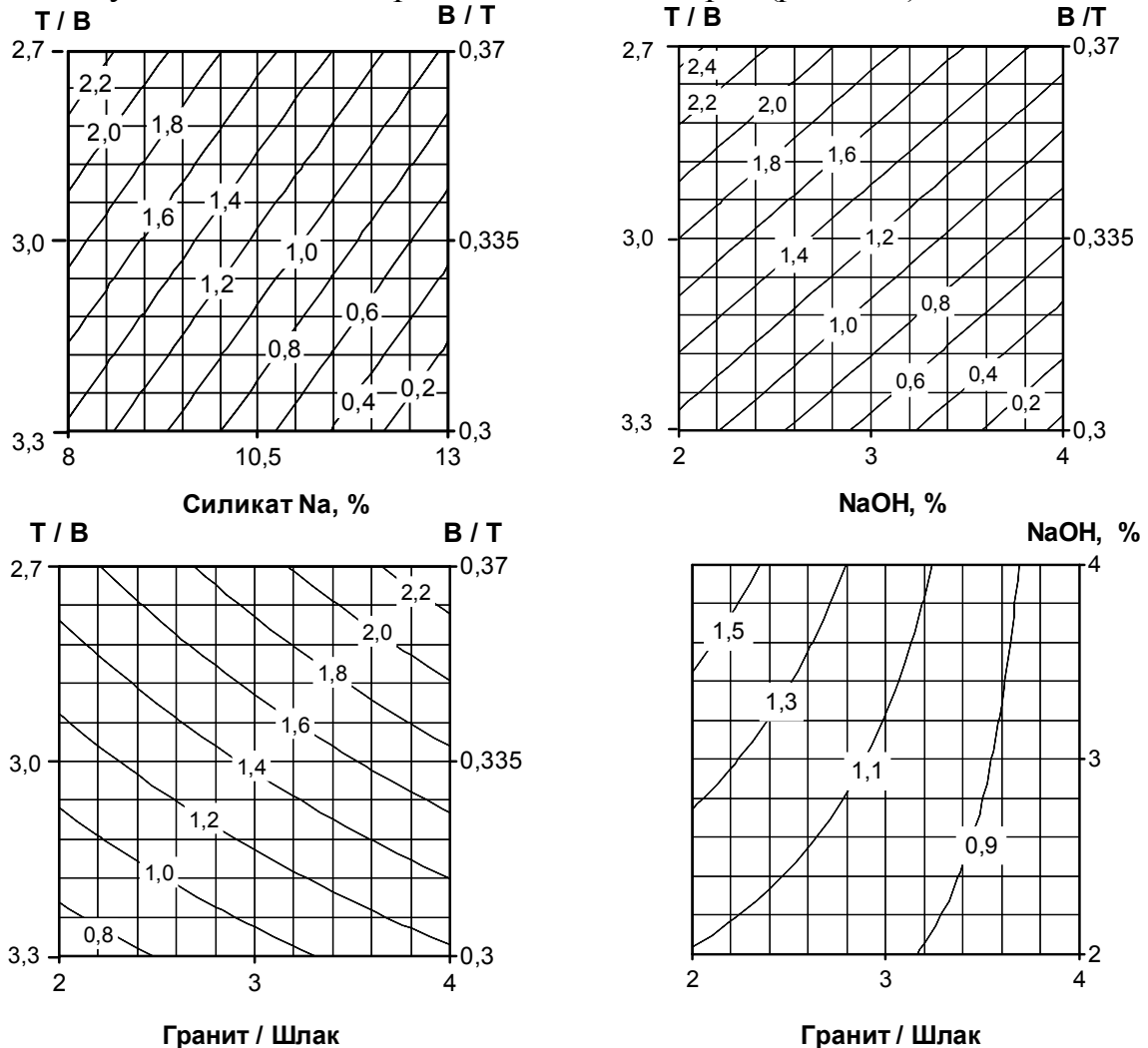


Рис. 4.26. Усадка вяжущего на основе гранита через 28 суток твердения в зависимости от различных факторов, запроектированных по составам (см. табл. 4.1)

На рис. 4.26 показано влияние различных факторов на усадку вяжущего на основе гранита. Из рисунка видно, что минимальной усадкой (не более 1 мм/мм) через 28 суток твердения обладают вяжущие, в составе которых содержится от 25 до 50 % шлака и 8...13 % силиката натрия.

Кинетика развития усадочных деформаций минерально-щелочных вяжущих с добавкой 25 и 50 % шлака, изготовленных из составов по табл. 4.1, представлена на рис. 4.27. Из рисунка видно, что основной рост деформаций усадки происходит в течение первого месяца за счет быстрого высыхания образцов. Через 60...70 суток усадка стабилизируется, и ее развитие прекращается.

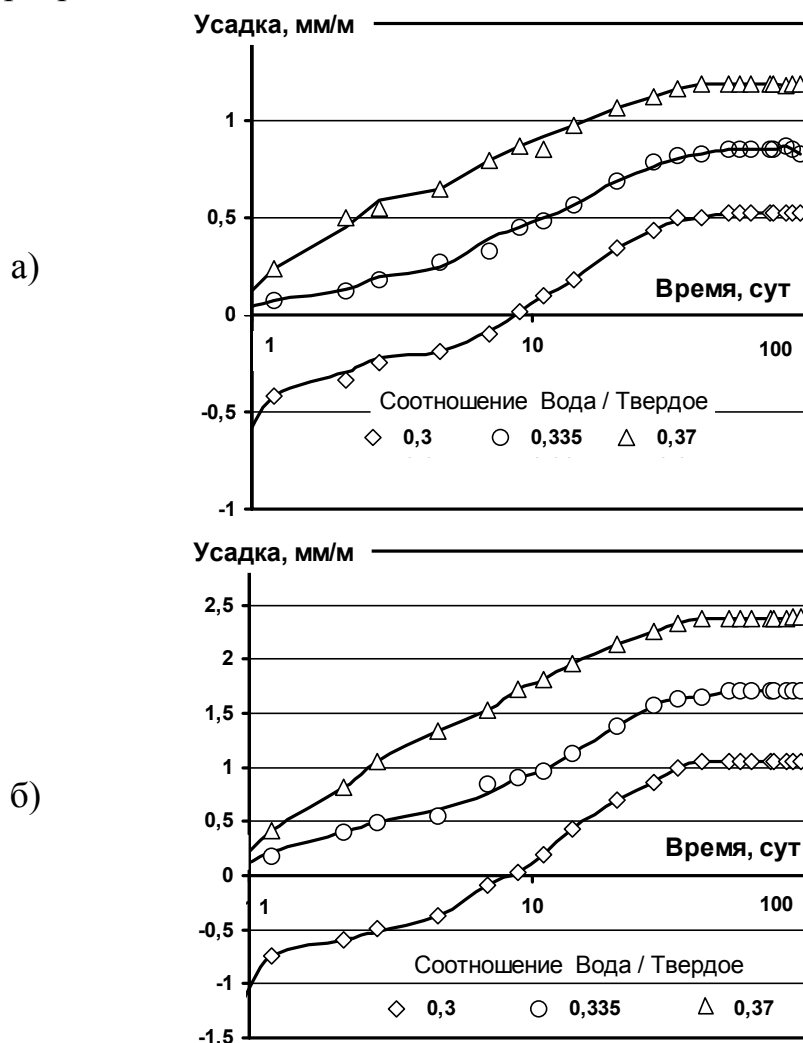


Рис. 4.27. Развитие усадочных деформаций вяжущего во времени при содержании шлака 50 % (а), 25 % (б)

Таким образом, применение в качестве модифицирующей добавки шлака не только ускоряет твердение вяжущего, повышает его прочность, но и увеличивает усадочные деформации. При проведении исследований в качестве модифицирующей добавки использовался доменный шлак различной дисперсности, в том числе и грубомолотый, присутствие которого может привести к образованию усадочных деформаций. С целью

предотвращения возможного негативного влияния дисперсности шлака на трещиностойкость вяжущего было изучено влияние силикатного модуля комплексного активатора и дисперсности шлака на усадку вяжущего.

Графики, представленные на рис. 4.28, свидетельствуют о том, что тонкость помола шлака оказывает существенное влияние на усадку вяжущего. Применение в составе вяжущего грубодисперсного шлака ($S_{уд}=166$ и 250 м²/кг) замедляет твердение и вызывает образование значительных усадочных деформаций, которые еще больше увеличиваются с повышением силикатного модуля комплексного активатора.

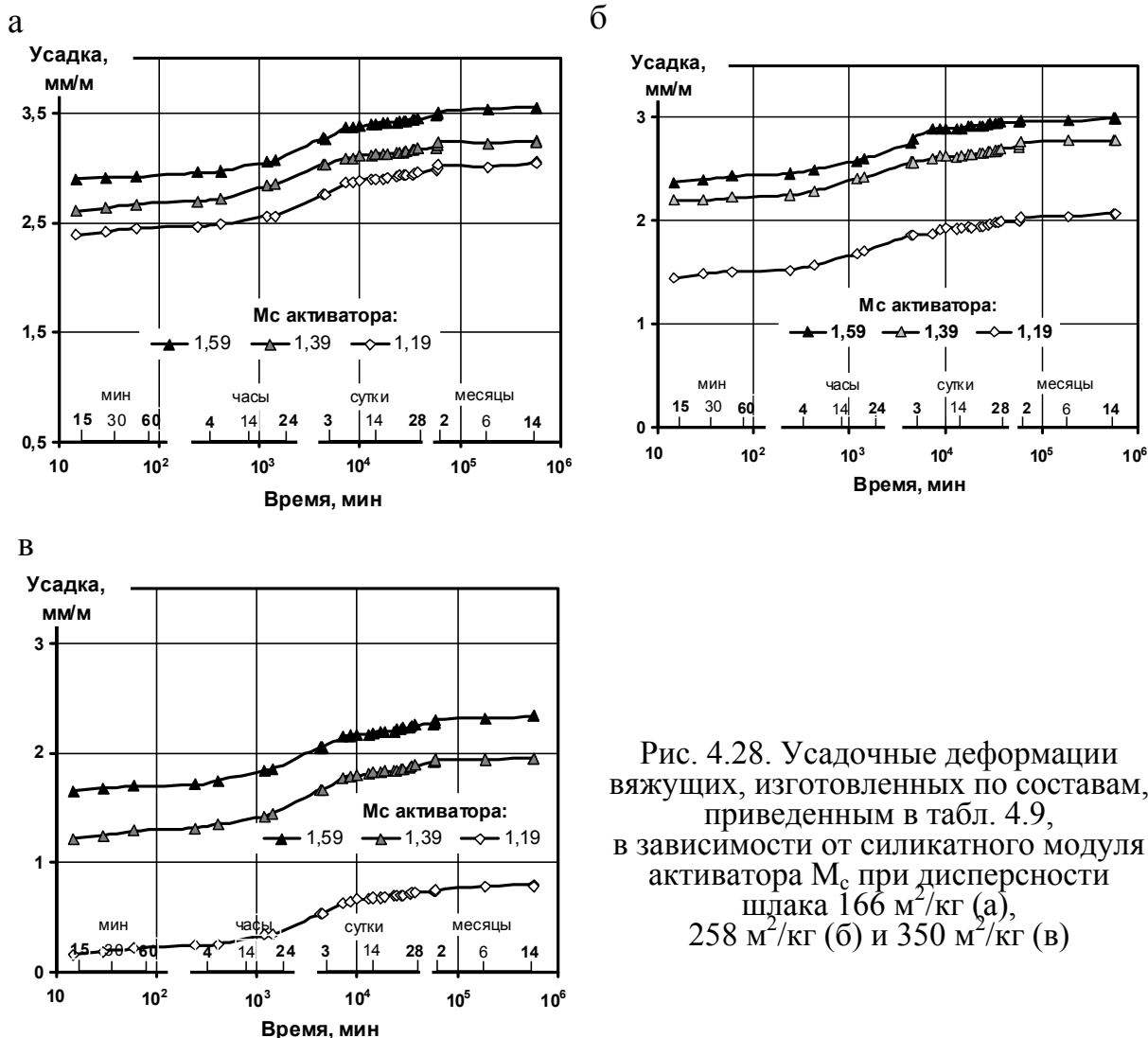


Рис. 4.28. Усадочные деформации вяжущих, изготовленных по составам, приведенным в табл. 4.9, в зависимости от силикатного модуля активатора M_c при дисперсности шлака 166 м²/кг (а), 258 м²/кг (б) и 350 м²/кг (в)

Из рис. 4.28 видно, что наименьшей усадкой, не превышающей через 1 год $0,8$ мм/м, обладает состав, полученный с использованием модифицирующей добавки шлака дисперсностью 350 м²/кг и комплексного активатора с наименьшим силикатным модулем ($M_c=1,19$).

Таким образом, установлено, что на усадку минерально-щелочного вяжущего оказывают влияние водотвердое отношение, содержание активатора и его силикатный модуль, дисперсность и расход шлака.

Кинетика развития усадочных деформаций во многом зависит от динамики снижения влажности вяжущего, на которую влияют не только условия внешней среды. Важным фактором, определяющим скорость сушки, является капиллярно-пористая структура материала.

Результаты экспериментального определения скорости сушки минерально-щелочного вяжущего, изготовленного с применением в качестве добавки шлака различной дисперсности, приведены на рис. 4.29.

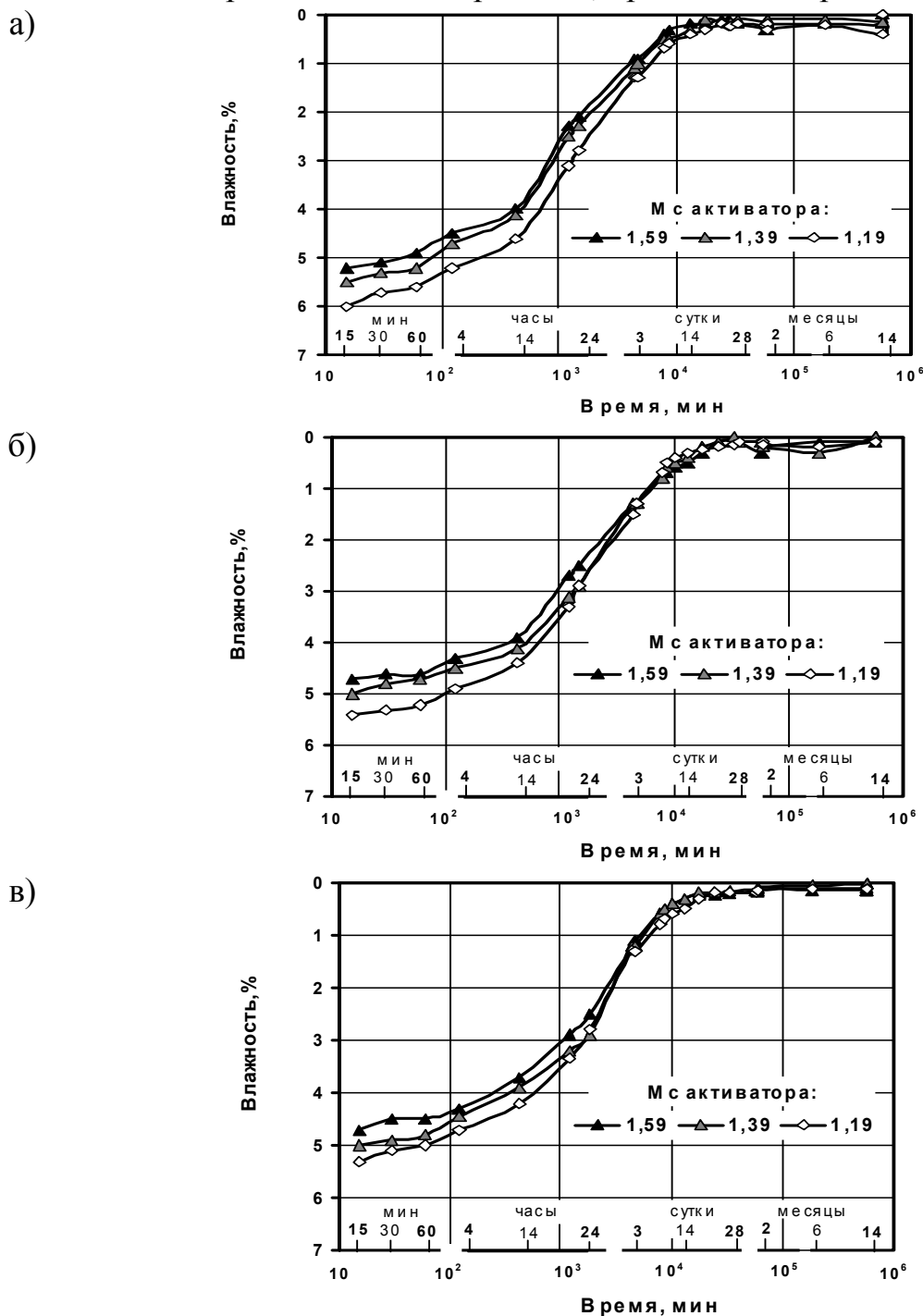


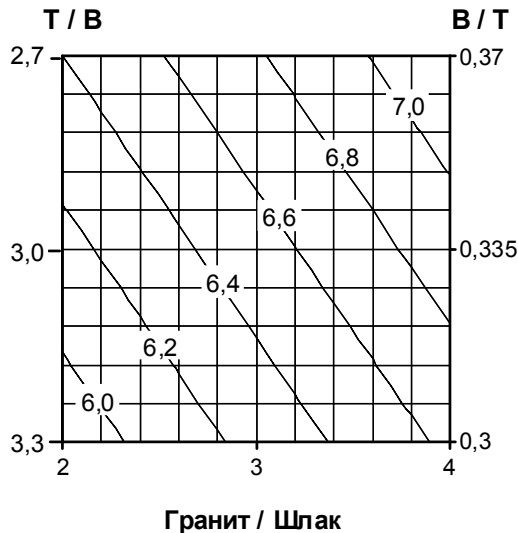
Рис. 4.29. Остаточная влажность образцов в зависимости от содержания активатора при дисперсности шлака: 144 м²/кг (а), 258 м²/кг (б), 350 м²/кг (в)

4.5. Водопоглощение вяжущего

При исследовании влияния параметров состава вяжущего (см. подразд. 4.1) на комплекс его свойств были получены математические зависимости водопоглощения от содержания шлака, жидкого стекла, В/Т-отношения и щелочности вяжущего.

Из уравнения

$$W = 6,52 + 0,38 \cdot X_1 - 0,08 \cdot X_2 - 0,26 \cdot X_3 - 0,07 \cdot X_4 - 0,03 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,08 \cdot X_1 \cdot X_4 - 0,19 \cdot X_2 \cdot X_3 + 0,11 \cdot X_3 \cdot X_4$$



видно, что водопоглощение в основном зависит от расхода шлака и водотвердого отношения. Графически эта зависимость представлена на рис. 4.30, из которого видно, что водопоглощение возрастает с уменьшением расхода шлака и с увеличением водотвердого отношения.

Минерально-щелочное вяжущее с 25% добавкой шлака и без добавки в зависимости от вида горной породы характеризуется водопоглощением в пределах от 5 до 7 %, введение добавки шлака незначительно увеличивает его водопоглощение (см. рис. 4.30 и 4.31).

Рис. 4.30. Водопоглощение вяжущего на основе гранита, запроектированного по матрице планирования эксперимента (см. подразд. 4.1, табл. 4.1 и 4.2)

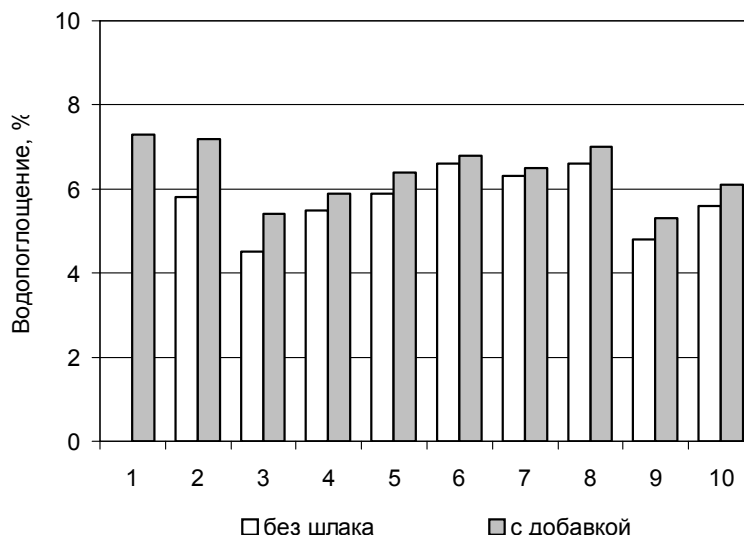


Рис. 4.31. Водопоглощение минерально-щелочных вяжущих, изготовленных на основе различных магматических горных пород с 25 % добавкой шлака и без добавки:
 1 – гранита Павловского; 2 – гранита Хребетского; 3 – перидотита; 4 – базальта; 5 – гранита розового; 6 – гранита с роговой обманкой; 7 – гранита биотитового; 8 – гранита плагиоклазового; 9 – габбро-диабазы; 10 – дацита

5. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И БЕТОНОВ НА ОСНОВЕ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ

5.1. Прочность мелкозернистого бетона

При проектировании составов бетона на основе минерально-щелочного вяжущего пластичной консистенции необходимо учитывать его низкие темпы набора прочности на ранних стадиях твердения. Важным технологическим этапом при производстве пропариваемого бетона является этап предварительной выдержки, который обеспечивает критическую прочность бетона для исключения влияния температурных факторов, которые могут вызвать внутренние напряжения и привести к трещинообразованию [107].

Для исключения влияния таких факторов на свойства минерально-щелочного бетона было проведено исследование влияния времени предварительной выдержки на прочность раствора, твердеющего при температуре ТВО, равной 60 и 80 °С. Предварительная выдержка образцов осуществлялась при температуре 20 °С в течение 12, 24, 36, 48 и 72 часов от момента формования. Прочностные свойства были изучены на растворах 1:2, изготовленных на минерально-щелочном вяжущем, состоящем из гранита и шлака в соотношении 1:0,2. Для активации процесса твердения использовались комплексный активатор на основе силиката Na и NaOH, взятые в количестве соответственно 12,5 и 3 % от массы вяжущего.

Из рис. 5.1 видно, что прочность при сжатии возрастает с увеличением времени предварительной выдержки и температуры тепловой обработки. При увеличении предварительной выдержки с 12 до 72 часов после 60 °С прочность возрастает в 1,9 раза (до 25 МПа), а при температуре 80 °С – на 25 % (до 30 МПа).

Увеличение времени предварительной выдержки до 72 часов позволит значительно повысить прочность (до 35 МПа).

Учитывая, что предварительная выдержка при температуре 20 °С продолжается в течение до 2-3 суток, проводили исследования ступенчатого режима подъема температуры. Для этого предварительно были испытаны три режима: первый – подъем температуры до 30 °С с выдержкой при этой температуре в течение 2 часов; второй – подъем температуры до 35 °С

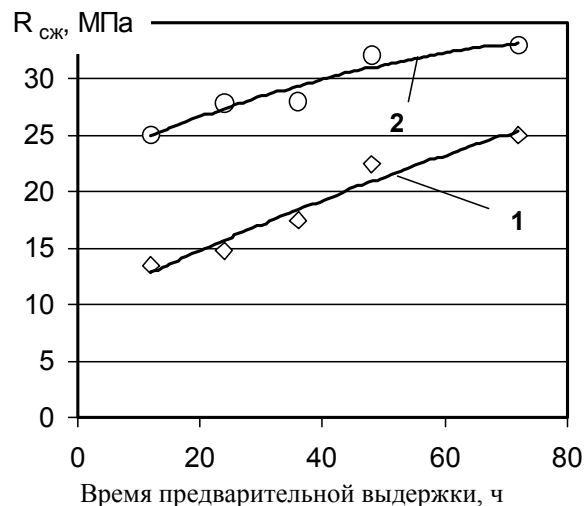


Рис. 5.1. Зависимость прочности мелкозернистого бетона от времени предварительной выдержки и от температуры твердения: 1 – ТВО при 60 °С; 2 – ТВО при 80 °С

с выдержкой 1,5 часа; третий – подъем температуры до 40 °С с выдержкой в течение 1 часа. Оказалось, что оптимальный режим – это подъем температуры в течение 1 часа до 35 °С с выдержкой 1,5 часа с последующим подъемом температуры до 60 или 80 °С и изотермической выдержкой при данной температуре в течение 8 часов.

В последующих исследованиях тепловая обработка осуществлялась по указанному ступенчатому режиму.

Для изготовления бетона использовались гранитный щебень фракций 2,5...0,63 в количестве 1,62 части и кварцевый песок фракции $\leq 0,315$ в количестве 0,67 части от веса вяжущего.

В качестве факторов исследовались: X_1 – содержание добавки шлака, равное $(17,5 \pm 2,5)$ %, X_2 – содержание силиката натрия $(12,5 \pm 2,5)$ % и X_3 – гидроксид натрия (4 ± 1) %.

На рис. 5.2 приведены прочностные свойства мелкозернистого бетона, который твердеет при 60 и 80 °С и составы которого были запроектированы по трехфакторному плану эксперимента.

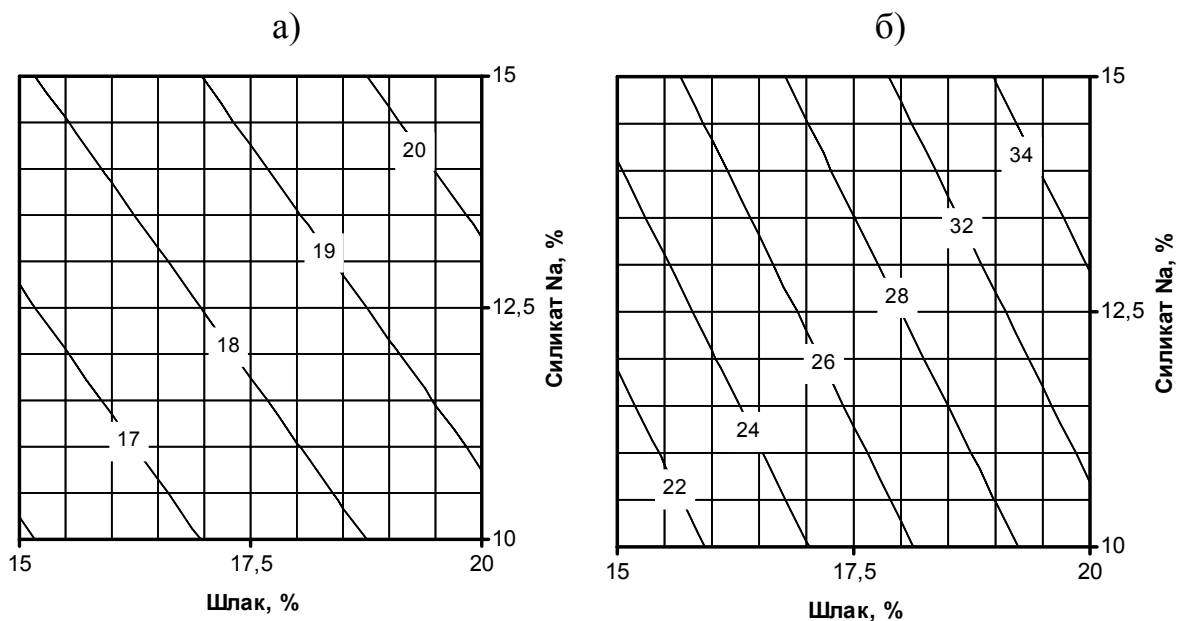


Рис. 5.2. Прочность при сжатии мелкозернистого бетона на минерально-щелочном вяжущем из гранита после тепловой обработки при 60 °С (а) и 80 °С (б)

Представленные на рис.5.2а, 5.2б графики, описанные уравнениями вида $R_{сж}^{(60^{\circ}C)} = 17,2 + 1,4 \cdot X_1 + 2,3 \cdot X_2 - 0,6 \cdot X_3$ и $R_{сж}^{(80^{\circ}C)} = 29,088 + 4,5375 \cdot X_1 + 2,2375 \cdot X_2$, показывают, что основное влияние на прочность мелкозернистого бетона оказывает содержание шлака и силиката натрия. С повышением расхода шлака и увеличением содержания силиката натрия прочность бетона возрастает в зависимости от температуры с 16 до 36 МПа.

5.2. Прочность тяжелого бетона

Минерально-щелочное вяжущее с добавкой доменного шлака в количестве 24 % использовалось для получения тяжелого бетона и исследования его свойств. Для активизации процесса твердения бетона применялся комплексный активатор на основе натриевого жидкого стекла и гидроксида натрия. В опытах использовалось натриево жидкое стекло с $M_c=2,7$, плотностью $1,5 \text{ г/см}^3$ с содержанием сухого силиката натрия 45 %. При этом состав комплексного активатора был подобран таким образом, чтобы обеспечивалось соотношение силикат натрия и NaOH, равное 2,48:1. В качестве крупного заполнителя бетона вводился гранитный щебень фр. 5...20 мм, а в качестве мелкого – кварцевый песок с $M_k=1,52$.

Проектирование составов бетона было выполнено в программе «Gradient» с помощью матрицы планирования эксперимента по двухфакторному центральному композиционному ортогональному плану. Для исследования свойств бетона были рассчитаны 2 матрицы.

Первый план эксперимента был реализован для установления влияния на свойства бетона факторов, а именно: расхода воды (X_1) и комплексного активатора (X_2), % от вяжущего. Интервалы варьирования для указанных факторов были следующие: $X_1 = (155 \pm 10) \text{ кг/м}^3$ и $X_2 = (14,5 \pm 2) \%$. Для первого плана эксперимента со значениями факторов на среднем уровне был принят следующий состав бетона: гранит – 308 кг/м^3 , шлак – 97 кг/м^3 , комплексный активатор – $58,8 \text{ кг/м}^3$, вода – 155 л/м^3 , щебень – 1156 кг/м^3 , песок – 667 кг/м^3 .

В табл. 5.1 приведены матрица планирования эксперимента по первому плану для бетонов, а также их свойства.

Т а б л и ц а 5.1

Значения факторов, оказывающих влияние на свойства бетонов,
в соответствии с первым планом эксперимента

№ состава бетона	Значения факторов				После ТВО при 80 °С		28 сут в норм. условиях	
	кодовые		натуральные		прочность, МПа		прочность, МПа	
	X_1	X_2	вода, л/м ³	активатор, % от вяжущего	на сжатие	на изгиб	на сжатие	на изгиб
1	-1	-1	145	12,5	32,2	4,4	37,4	4,9
2	1	-1	165	12,5	30,2	3,1	32,8	4,8
3	-1	1	145	16,5	32,0	4,2	40,5	4,5
4	1	1	165	16,5	26,0	2,9	33,3	3,8
5	-1	0	145	14,5	34,8	4,1	42,7	5,0
6	1	0	165	14,5	30,2	3,5	37,0	4,6
7	0	-1	155	12,5	32,2	3,2	35,6	4,8
8	0	1	155	16,5	28,6	3,3	35,9	5,2
9	0	0	155	14,5	33,1	3,6	37,4	4,7

Второй план эксперимента был использован для установления влияния на свойства бетона содержания заполнителя и комплексного активатора. В качестве варьируемых факторов исследовались: X_1 – соотношение заполнитель/вяжущее (З/В)=4,5±0,5; X_2 – соотношение активирующий раствор/вяжущее (А/В)=0,5±0,03.

Исследованные по второму плану эксперимента составы бетона и значения факторов приведены в табл. 5.2.

Т а б л и ц а 5.2

Значения факторов и составы бетонов
в соответствии со вторым планом эксперимента

№ сос- тава	Факторы		Расход компонентов в кг на 1 м ³						
			Гранит	Шлак	активатор		Песок	Щебень гранитный фр. 5-20	Вода
	З/В	А/В			Сили- кат Na	NaOH			
1	4	0,47	337	106	42	16,9	149	648	149
2	5	0,47	288	91	36	14,4	127	694	127
3	4	0,53	329	104	46	18,6	165	634	165
4	5	0,53	283	89	40	16,0	142	681	142
5	4	0,50	333	105	44	17,9	158	641	158
6	5	0,50	286	90	38	15,3	135	687	135
7	4,5	0,47	311	98	39	15,7	138	672	138
8	4,5	0,53	304	96	43	17,3	153	659	153
9	4,5	0,50	308	97	41	16,4	146	666	146

Бетонные смеси, изготовленные по составам, приведенным в табл. 5.1 и 5.2, относились по консистенции к жестким бетонным смесям с жесткостью 10...40 с. Прочностные свойства бетона были исследованы на образцах-балочках размерами 4×4×16 см и 10×10×40 см, которые твердели при температуре тепловой обработки 80 °С по указанному ранее ступенчатому режиму и в нормальных условиях в течение 28 суток. Призмы 10×10×40 см использовались для определения призмной прочности и модуля упругости.

По результатам исследования (рис. 5.3а) видно, что прочность бетона при сжатии возрастает с уменьшением содержания воды и расхода комплексного активатора до 14,5 %. При дозировке активатора свыше 14,5 % или менее 14,5 % прочность бетона при сжатии с увеличением расхода воды уменьшается. При твердении бетона, как и вяжущего, в нормальных условиях его прочность на сжатие на 20...30 % выше (рис. 5.3в) по сравнению с тепловой обработкой (см.рис. 5.3а).

Прочность бетона на изгиб при тепловой обработке подвергается наибольшему влиянию расхода воды (рис. 5.3,б). С уменьшением расхода воды со 155 до 145 л/м³ при твердении бетона при ТВО прочность его возрастает с 3,4 до 4,2 МПа; при расходе воды 145 л/м³ и более прочность бетона мало зависит от содержания активатора и составляет 3...3,4 МПа.

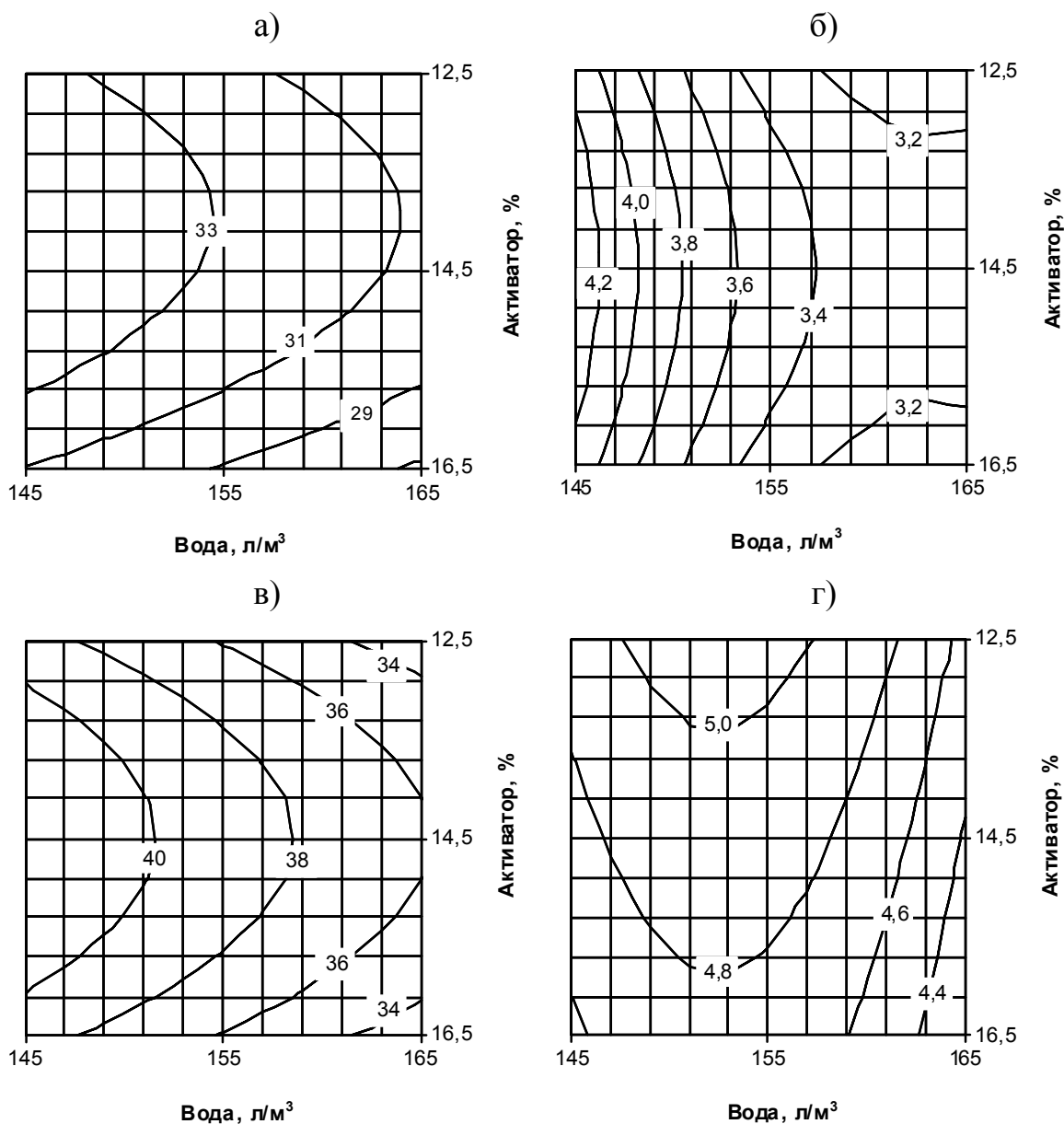


Рис. 5.3. Прочность бетона при сжатии и изгибе в зависимости от расхода воды и активатора при тепловой обработке (а, б) и при твердении в нормальных условиях (в, г)

При твердении бетона в нормальных условиях (рис. 5.3,г) имеется критическая область, в которой значения прочности на изгиб подвергаются более сильному влиянию расхода щелочного активатора. В этой области находятся составы бетона с расходом воды 155 л/м^3 , у которых прочность на изгиб принимает максимальные значения ($4,7 \dots 5,2 \text{ МПа}$), в зависимости от содержания активатора.

Результаты испытания прочности бетона, запроектированного по второй матрице планирования эксперимента, в зависимости от содержания заполнителя и активатора приведены в табл. 5.3.

Анализ данных, приведенных в табл. 5.3 и на рис. 5.4, показывает, что прочность бетона при сжатии и изгибе повышается с увеличением расхода

заполнителя и уменьшением отношения активизирующий раствор/вяжущее, с уменьшением дозировки активатора и воды. При твердении в нормальных условиях прочность бетона при сжатии составляет 34...50 МПа, а при изгибе – 4,5...7,0 МПа.

Т а б л и ц а 5.3

Свойства бетонов, запроектированных по второму плану эксперимента (см. табл. 5.2)

Номер состава	После ТВО при 80 °С		28 сут в норм. условиях			Усадка, мм/м, через 150 сут	Водопоглощение, % (3 сут)	
	Модуль упругости, $\times 10^3$ МПа	Прочность, МПа		Прочность, МПа				Модуль упругости, $\times 10^3$ МПа
		при сжатии	на изгиб	при сжатии	на изгиб			
1	17,9	41,0	5,3	45,6	6,3	26,9	0,31	2,35
2	24,2	43,0	6,5	51,0	7,2	36,3	0,22	2,0
3	7,6	29,1	4,0	34,8	4,8	12,5	0,56	3,32
4	10,2	34,2	4,5	36,9	5,7	17,9	0,37	2,9
5	13,2	35,2	4,3	40,6	5,5	21,0	0,47	2,73
6	16,9	38,3	5,1	44,5	6,3	29,6	0,27	2,45
7	20,9	41,9	6,1	47,4	6,2	31,4	0,25	2,18
8	8,5	32,6	4,1	35,6	5,3	14,2	0,43	2,85
9	14,2	37,2	4,5	40,1	5,9	23,8	0,31	2,5

При твердении бетона в условиях тепловой обработки наблюдается такой же характер зависимости активности от исследуемых факторов (см. табл. 5.3), что и при твердении в нормальных условиях, но значения прочности на 10...15 % ниже. Прочность бетона при сжатии составляет 29...43 МПа, при изгибе – 4,0...6,5 МПа.

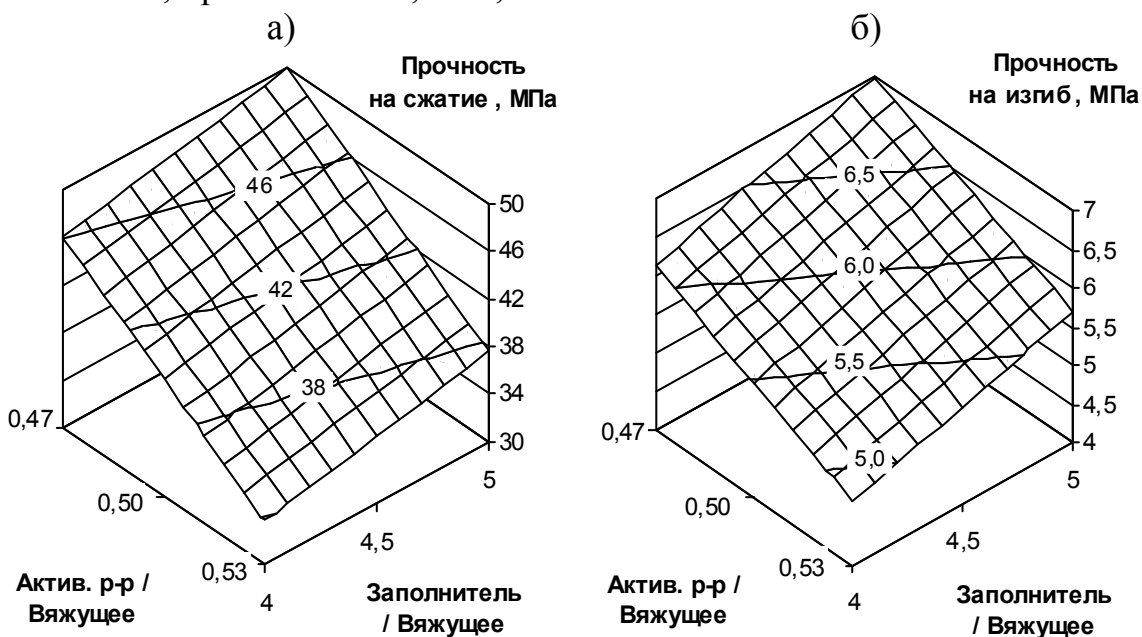


Рис. 5.4. Прочность бетонов, запроектированных по второму плану эксперимента (см. табл. 5.2), при твердении в нормальных условиях: а – при сжатии; б – изгибе

Попытки уменьшить содержание щелочи NaOH или исключить ее в составах бетона дали неоднозначные результаты. Без использования NaOH бетон на шлакоминерально-щелочном вяжущем (24 % шлака) медленно набирает прочность в нормальных условиях и при тепловой обработке. Через 28 суток твердения прочность бетона (состав №7), изготовленного (см. табл. 5.2) с использованием в качестве активатора только жидкого стекла, составляет около 12 МПа. Снижение содержания щелочи в данном составе в 1,4...1,8 раза по сравнению с оптимальным составом (№ 7, табл. 5.2) позволило получить бетоны с кубиковой прочностью, в нормальных условиях равной 35...37 МПа, а при растяжении на изгиб – 5,8...6,0 МПа (табл. 5.4). При этом содержание щелочи довели до 8,5...11,5 кг/м³. С уменьшением доли шлака в составе бетона до 19 % его кубиковая прочность в нормальных условиях составила 30,9 МПа, а при изгибе – 5,5 МПа.

Т а б л и ц а 5.4

Оптимальные составы бетонов

№ п/п	Состав бетона	1	2	3	4	5	6
1	2	3	4	5	6	7	8
Расход компонентов на 1 м ³	Шлак молотый, кг	91	98	98	98	77	77
	Гранит молотый, кг	288	311			332	332
	Жидкое стекло, кг	72	78				78
	NaOH, кг	14,4	15,7	11,5	8,5	8,5	8,5
	Вода, л	91	100				130
	Щебень, кг	1204	1166				1166
	Песок, кг	694	672				672
Нормальные условия твердения – 28 суток	Прочность при сжатии, МПа	43,8	40,3	36,6	35,0	30,9	22,5
	Призменная прочность, МПа	38,8	35,5	33,6	32,2	25,6	16
	Модуль упругости, ×10 ³ , МПа	36,3	31,4	30,0	29,8	22,5	14,5
	Прочность на изгиб, МПа	7,2	6,2	6,0	5,8	5,5	4,6
ТВО при 80 °С	Прочность при сжатии, МПа	36,6	34,5	30,6	29,1	27,5	18,5
	Призменная прочность, МПа	30,6	26,3	25	23,5	21,2	14,5
	Модуль упругости, ×10 ³ , МПа	24,2	20,9	20,2	18,8	17,3	13
	Прочность на изгиб, МПа	6,5	6,1	5,9	5,6	5,2	4,2
60 суток	Водопоглощение, %	2,6	3,0	2,9	2,8	2,9	3,2
150 суток	Усадка, мм/м	0,22	0,25	0,28	0,30	0,29	0,32

Призменная прочность бетонов, запроектированных по второму плану эксперимента, возрастает с повышением в составе бетона доли заполнителя и с уменьшением отношения активированный раствор/вяжущее. При

твердении бетонов различных составов призмная прочность равняется примерно 60...88 % от кубиковой прочности. Призмная прочность оптимальных составов бетонов составляет от 75 до 88 % от кубиковой (см. табл. 5.4).

5.3. Усадка и водопоглощение бетонов

Результаты исследования усадочных деформаций бетона во времени в зависимости от количества активатора и содержания воды в нем приведены на рис. 5.5, согласно которому усадка зависит в равной степени от этих двух факторов. Усадка бетона возрастает с повышением расхода воды и содержания активатора. На начальной стадии высыхания образцов в возрасте 10 дней отмечается интенсивный рост деформаций усадки. В последующие сроки наблюдается менее интенсивный рост усадки.

В оптимальном составе бетона с расходом воды 145 л/м^3 и с расходом щелочного активатора 12,5 % (рис. 5.5а) усадка через 90 суток находится на уровне 0,4 мм/м. В других составах бетона с повышенным содержанием воды и активатора усадка существенно возрастает. В связи с тем, что ГОСТ 24544–81 регламентирует проведение определения усадки в течение не менее 5 месяцев, можно полагать, что она увеличится на 15...20 %. Поэтому значение усадки оптимального состава, равное 0,48...0,5 мм/м, можно считать допустимым для щебеночных бетонов на разработанном вяжущем.

Значения усадочных деформаций бетонов, запроектированных по второму плану эксперимента, через 150 суток (см. табл. 5.3) значительно ниже и составляют 0,22...0,56 мм/м. При этом бетон оптимального состава обладает усадкой, близкой к усадке качественных портландцементных бетонов.

Бетоны на основе минерально-щелочного вяжущего, запроектированные по первому плану эксперимента (см. табл. 5.1), обладают водопоглощением в пределах 2,1...3,5 % через 3 суток экспонирования образцов в воде (рис. 5.6). При этом водопоглощение возрастает с увеличением в составе бетона расхода активатора и воды.

Водопоглощение бетона оптимального состава, запроектированного по второму плану эксперимента, составляет не более 2...3 % по массе при выдержке образцов в течение 3 суток в воде.

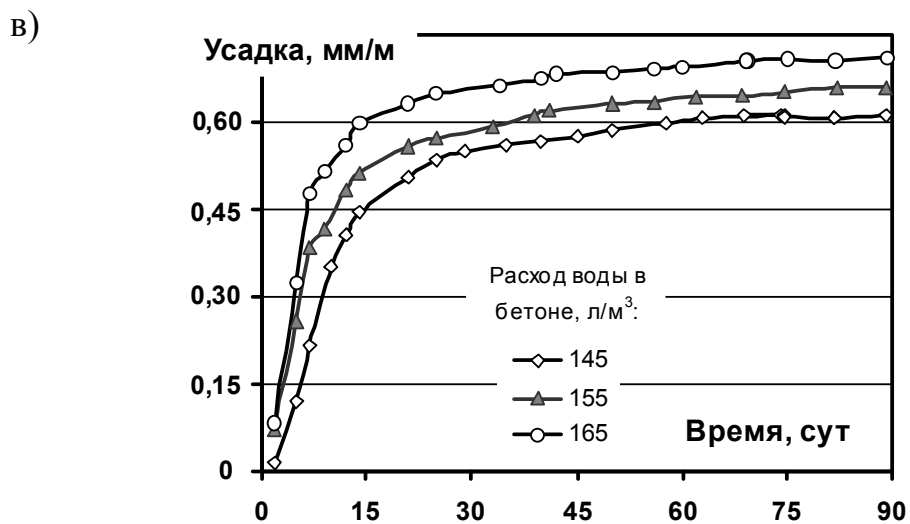
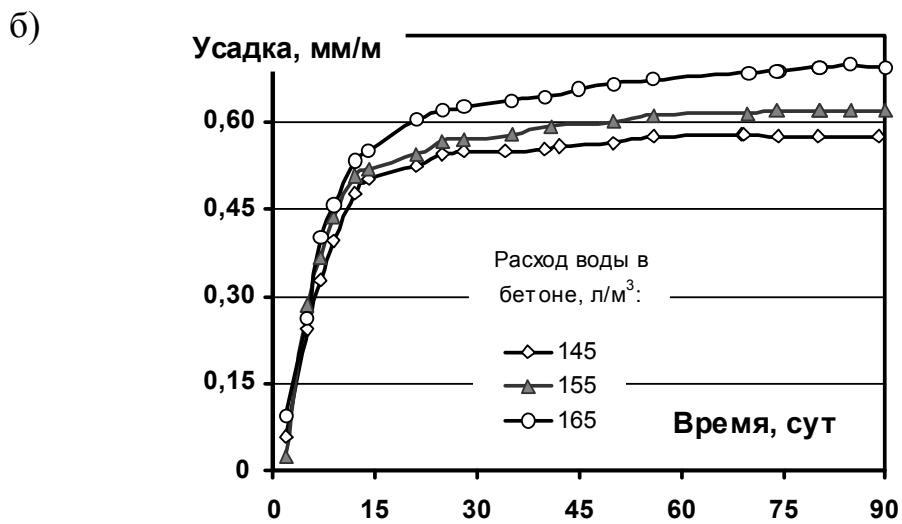
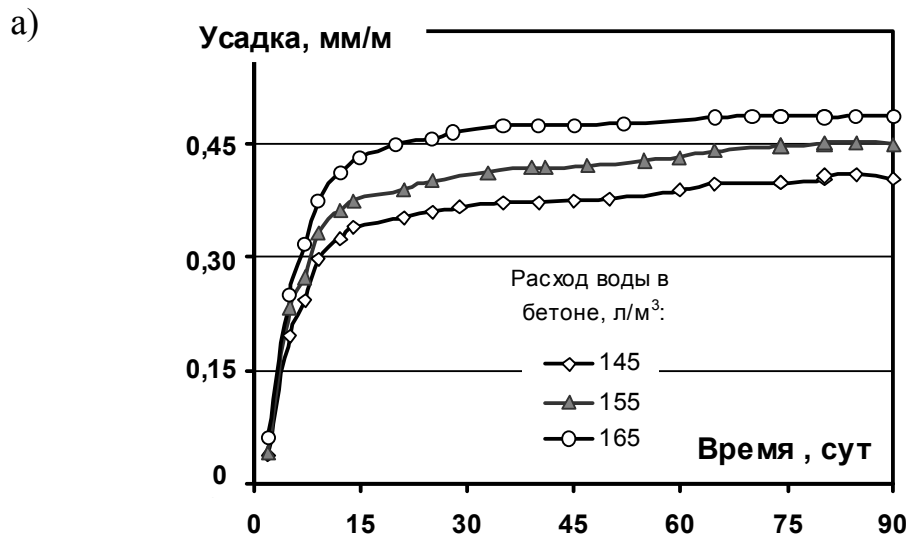


Рис. 5.5. Усадочные деформации бетона в зависимости от расхода воды при дозировке активатора:
 а – 12,5 %; б – 14,5 %; в – 16,5 % от веса вяжущего

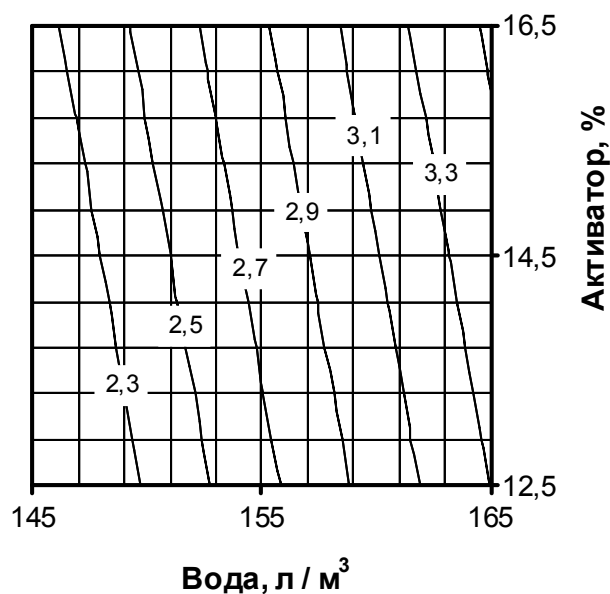


Рис. 5.6. Водопоглощение бетонов, запроектированных по первому плану эксперимента (см. табл. 5.1)

5.4. Несвязанный активатор в бетоне

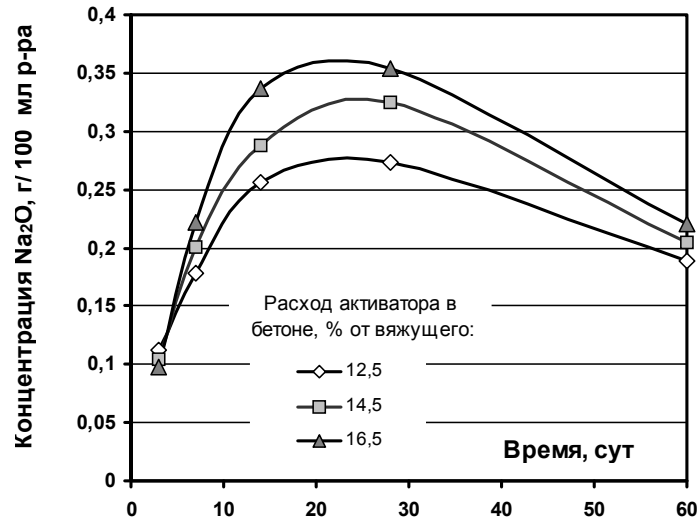
В научной литературе нет однозначных данных по содержанию щелочного активатора, необходимого для процесса структурообразования щелочных вяжущих: в одних источниках его расход составляет от 4 до 8 % [9], в других – отклоняется в большую и меньшую сторону [60]. При этом точно не установлено, какое количество щелочного компонента вступает в реакцию образования вяжущего, а какое находится в свободном состоянии и может вызвать образование высолов в материале. Отсутствие данных по связыванию щелочи в структуре бетонов на минерально-щелочном вяжущем требует проведения исследований по определению содержания свободной щелочи в структуре затвердевшего бетона.

Для оценки содержания в бетоне свободной, не вступившей в реакцию щелочи, использовали образцы, твердевшие во влажных условиях в течение 28 суток. Образцы массой 250 г и 500 мл дистиллированной воды помещались в пластмассовые щелочестойкие емкости с герметичными крышками. После выдержки образцов в воде из нее отбирались 2 пробы, для которых титрованием 0,1 н раствором HCl определялось содержание щелочи.

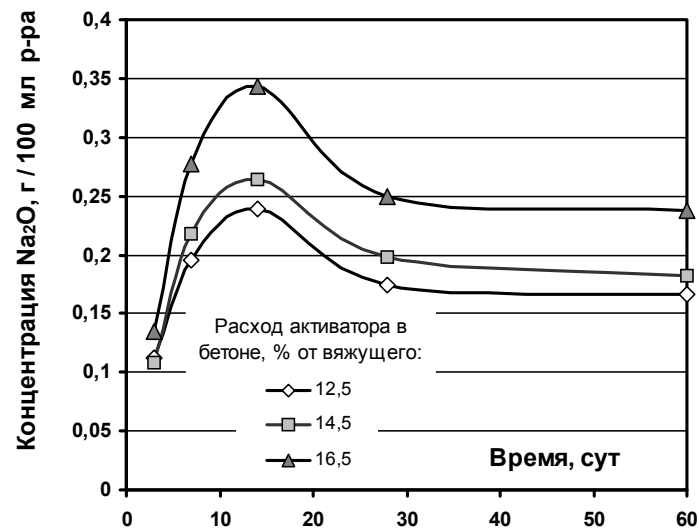
Результаты данного эксперимента представлены на рис. 5.7.

Согласно данным, представленным на рис. 5.7, увеличение в составе бетона расхода воды и щелочного компонента приводит к росту содержания свободной щелочи в минерально-щелочном бетоне, о чем свидетельствует повышение для этих составов концентрации Na_2O в водной вытяжке.

а)



б)



в)

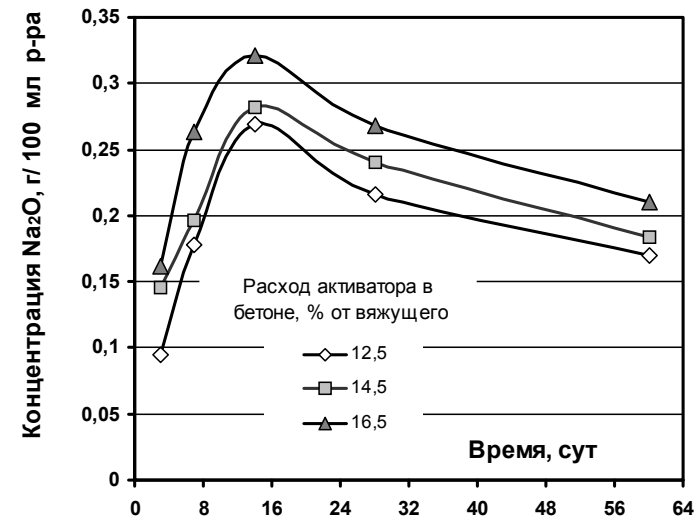


Рис. 5.7. Содержание свободной щелочи Na_2O в 100 мл 0,1 н раствора HCl при выдержке бетона в дистиллированной воде в зависимости от расхода активатора при расходе воды в бетоне: а – 145 л/м³; б – 155 л/м³; в – 165 л/м³

Важной особенностью зависимостей концентрации щелочи от времени выдерживания является снижение этого показателя после достижения максимума. Характер зависимости показывает, что значительная часть щелочи из раствора вступает в реакцию гидратации минерально-щелочного вяжущего. Следовательно, при благоприятных условиях, а именно при сохранении достаточного количества воды в порах бетона, его твердение будет продолжаться, а количество не вступившей в реакцию щелочи – сокращаться.

5.5. Деформационные характеристики бетона

Важными характеристиками бетонов, необходимыми для проектирования железобетонных конструкций, являются деформационные характеристики, от которых зависят прогибы, устойчивость конструкции и т.д.

Для бетонов на основе минерально-щелочного вяжущего, запроектированных по первому плану эксперимента (см. табл. 5.1), с помощью прибора ИКВТ-2 был определен динамический модуль упругости в зависимости от содержания щелочного активатора и расхода воды. Математически зависимость динамического модуля упругости бетонов при твердении в нормальных условиях описывается уравнением вида

$$E_d = 28,601 - 1,699 \cdot X_1 - 1,213 \cdot X_1 \cdot X_2 - 3,428 \cdot X_1^2 - 2,33 \cdot X_2^2.$$

Согласно этому уравнению, а также рис. 5.8, построенному по коэффициентам регрессии уравнения, наибольшее влияние на модуль упругости оказывает расход воды в бетоне.

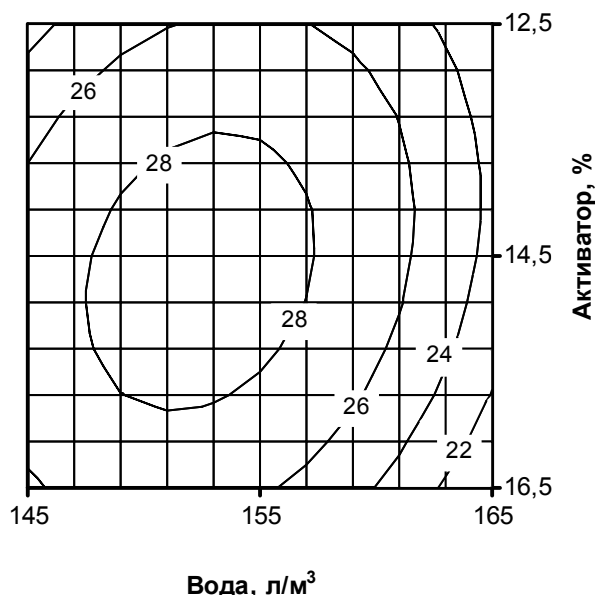
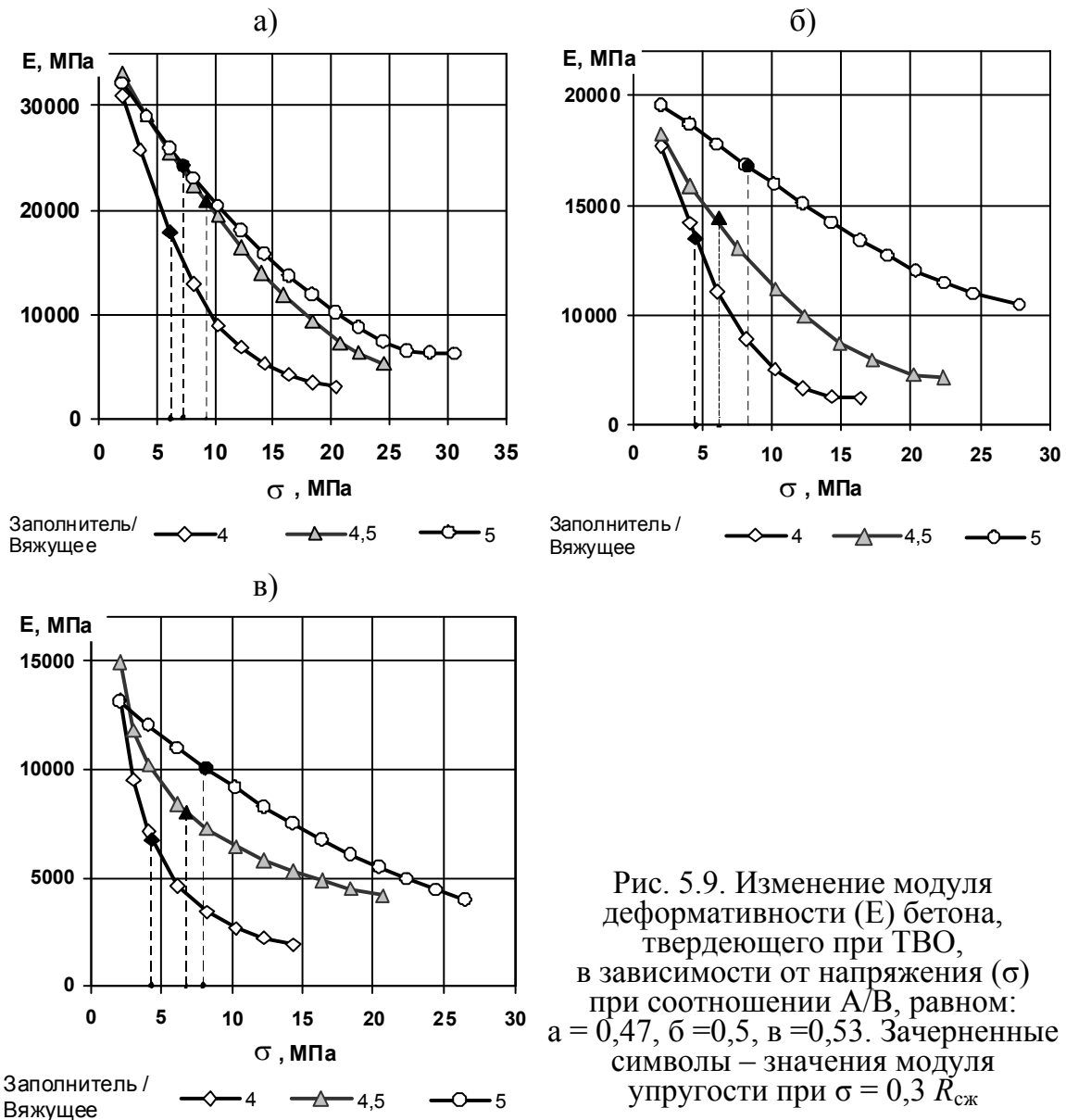


Рис. 5.8. Динамический модуль упругости бетонов ($E_d \times 10^3$ МПа), запроектированных по первому плану эксперимента (см. табл. 5.1), при твердении в нормальных условиях

С уменьшением расхода воды со 165 до 148...155 л/м³ модуль упругости увеличивается. Самые высокие значения динамического модуля упругости ($26...28 \times 10^3$ МПа) наблюдались у составов бетона с расходом активатора 13,5...15,5 % от веса вяжущего.

Статический модуль деформаций (рис. 5.9) возрастает с уменьшением количества щелочного активатора и с повышением доли заполнителя. У оптимальных составов бетона модуль упругости составляет от 18 до 24×10^3 МПа при тверде-

нии в условиях тепловой обработки (рис. 5.9,а), а при твердении в нормальных условиях модуль упругости составляет $26...36 \text{ МПа} \times 10^3$ (см. табл. 5.3), что соответствует значениям модуля упругости равнопрочных тяжелых бетонов на основе портландцемента. У неоптимальных составов бетона (рис. 5.9,в) модуль упругости ниже, чем у цементных бетонов.



Значения модулей упругости для оптимальных составов приблизительно соответствуют значениям модулей упругости геополимерных бетонов, представленным в работе [120] и равным $30 \times 10^3 \text{ МПа}$.

Для проверки возможности использования минерально-щелочного бетона в конструкции и поведения конструкции была изготовлена железобетонная балка длиной 1000 мм, высотой 120 мм, шириной 60 мм. Арми-

рование производилось плоским каркасом (рис. 5.10), в качестве рабочей арматуры применялся один стержень класса А400 диаметром 10 мм.

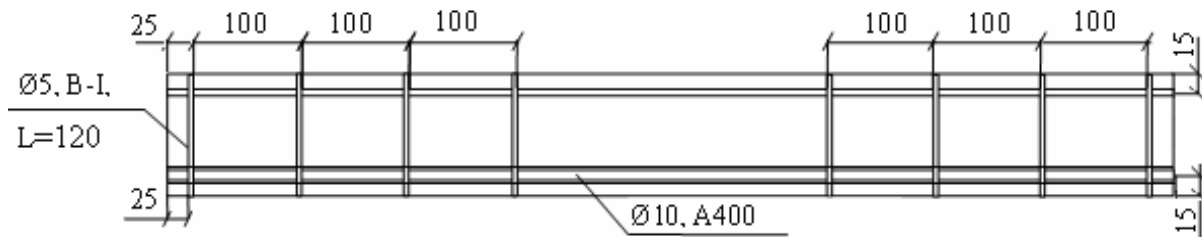


Рис. 5.10. Схема армирования балки

Для изготовления балки использовался бетон состава №7 по табл. 5.2 (модуль упругости – $31,4 \times 10^3$ МПа, кубиковая прочность – 35,5 МПа). До испытания балка твердела в течение 28 суток в нормально-влажностных условиях.

Испытание балки проводилось на испытательной машине УММ-50 (рис. 5.11) в соответствии со схемой (рис. 5.12). Нагрузка на балку подавалась ступенями по 2 кН с выдержкой на каждой ступени 5 минут.



Рис.5.11. Испытание балки на испытательной машине УММ-50

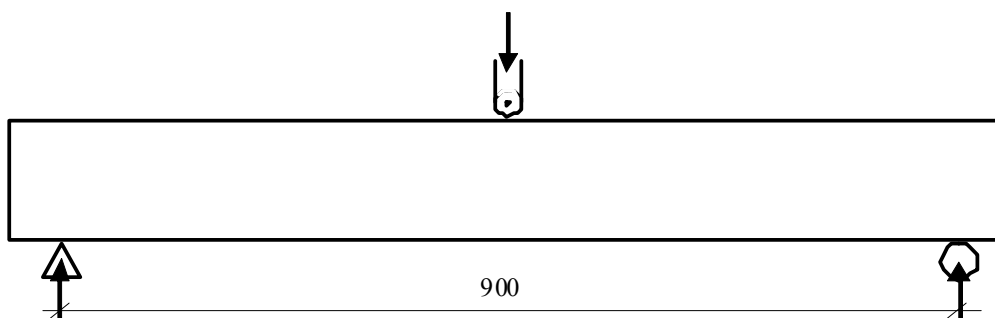


Рис.5.12. Схема испытания балки

Перед испытанием на боковые поверхности балки была нанесена с помощью карандаша сетка с шагом 20 мм. В процессе испытания фиксировались: значения прогибов, момент образования трещин и ширина их раскрытия. Трещинообразование фиксировалось визуально, для оценки ширины раскрытия трещин применялся микроскоп МПБ-2. Величина прогиба определялась с помощью индикатора часового типа с ценой деления 0,01 мм.

Результаты определения прогиба и образования трещин в балке под нагрузкой приведены в табл. 5.5.

Т а б л и ц а 5.5

Прогибы и образование трещин при нагружении балки

Номер этапа	Нагрузка, кН	Прогиб, мм		Ширина раскрытия трещин, мм
		в момент достижения нагрузки	после выдержки в течение 5 мин	
1	2	3	4	5
1	2	0,2	0,21	–
2	3	0,3	0,37	–
3	4	0,5	0,59	–
4	5	0,7	0,75	–
5	6	0,9	0,94	–
6	7	1	1,05	–
7	8	1,2	1,24	–
8	9	1,4	1,45	–
9	10	1,6	1,68	–
10	11	1,8	1,93	–
11	12	2	2,12	–
12	13	2,2	2,38	–
13	14	2,5	2,57	волосяные трещины
14	15	2,7	2,91	волосяные трещины
15	16	3,0	3,26	0,07...0,08
16	17	3,8	4,19	0,10...0,12
17	18	4,4	4,99	0,14...0,18
18	19	4,8	5,48	0,22...0,28
19	20	5,5	6,35	0,6...1,3

Анализ результатов испытания балки показал, что до уровня нагружения 12 кН зависимость прогиба от величины нагрузки имеет линейный характер. Видимые волосяные трещины появились на балке при достижении нагрузки 14 кН. При нагрузке свыше 16 кН начинается более интенсивный рост деформаций в момент подачи нагрузки, так же, как и при выдерживании конструкции под нагрузкой в течение 5 мин. Разрушение балки произошло в результате проскальзывания стержня рабочей арматуры, что хорошо видно на рис. 5.13б. Незначительное разрушение бетона отмечено в верхней зоне (рис. 5.14). Разрушение балки произошло при нагрузке 20 кН, что превосходит расчетную разрушающую нагрузку – 16 кН.

а)



б)



в)



Рис. 5.13. Трещины после разрушения балки на боковых (а, в) и нижней (б) поверхностях

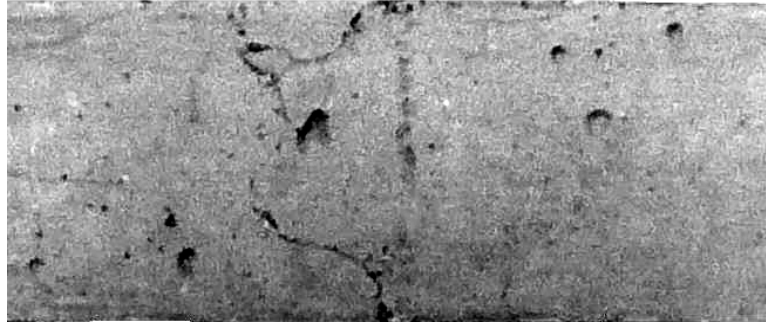


Рис. 5.14. Разрушение бетона в середине верхней части балки

Нехарактерное для традиционных портландцементных бетонов разрушение балки в результате проскальзывания стержня можно объяснить более низким, в сравнении с цементным бетоном, сцеплением арматуры с минерально-щелочным бетоном. При проектировании железобетонных конструкций из разработанных бетонов вопрос сцепления необходимо более детально исследовать.

Бетон на основе минерально-щелочного вяжущего оптимального состава близок по своим прочностным и деформационным характеристикам к бетонам на основе портландцемента. Разработанный бетон классов В20-В30 может быть использован для производства широкой номенклатуры сборных железобетонных изделий.

5.6. Ячеистые бетоны

Реологические свойства теста минерально-щелочного вяжущего и свойства минерально-щелочного камня позволяют предположить, что на основе этого материала может быть получен ячеистый бетон. В связи с неэффективностью использования пенообразователей при приготовлении ячеистых бетонов в сильнощелочных средах для получения ячеистой структуры применялся газообразователь (алюминиевая пудра марки ПАК-3), который вводился в смесь при перемешивании сухих компонентов или в течение 5 минут в шаровой мельнице (для улучшения однородности распределения газообразователя).

Для приготовления ячеистых бетонов использовались измельченный до удельной поверхности 320...340 м²/кг шлак доменный, а также пензенская опока и инзенский диатомит, измельченные до удельной поверхности 660...670 м²/кг. В качестве активатора твердения применялось низкомолекулярное жидкое стекло.

Влияние состава комплексного минерально-щелочного вяжущего, приготовленного с добавлением опоки и диатомита, на свойства строительного раствора, полученного с применением сурского песка при соотношении вяжущее: песок, равном 1:3, приводится в табл. 5.6.

Т а б л и ц а 5.6

Влияние состава минерально-щелочного вяжущего
на прочность при сжатии строительного раствора

№ состава	Состав вяжущего	Прочность, МПа, через		
		3 сут	7 сут	28 сут
1	Опока – 1 ч Диатомит – 1 ч Щелочной активатор – 0,5 ч Вода – 0,9 ч	1,5	4,1	9,0
2	Опока – 1,3 ч Диатомит – 0,7 ч Щелочной активатор – 0,5 ч Вода – 0,9 ч	2,1	5,4	7,3
3	Опока – 0,7 ч Диатомит – 1,3 ч Щелочной активатор – 0,5 ч Вода – 0,9 ч	1,1	3,6	10,5

Как видно из данных, представленных в табл. 5.6, увеличение в вяжущем доли диатомита и уменьшение доли опоки приводит к снижению темпов набора прочности, но повышает ее конечные значения. Назначение соотношения этих компонентов в вяжущем должно производиться в соответствии с требованиями, предъявляемыми к технологическим и эксплуатационным характеристикам растворов и бетонов на основе минерально-щелочного вяжущего.

Исследования свойств ячеистых газобетонов на основе минерально-щелочных вяжущих проводились на составах, приведенных в табл. 5.7. В качестве газообразователя использовалась алюминиевая пудра. Расход воды во всех составах составлял 130 мл, а газообразователя – 1 г.

Перемешивание всех сухих компонентов, кроме трех смесей (см. примечание к табл. 5.7) осуществлялось в течение 5 минут в лабораторной шаровой мельнице при соотношении сырьевой смеси и мелющих тел 10:1. Компоненты трех составов смешивались в чаше затворения. Прочность при сжатии и плотность полученных газобетонов приводится в табл. 5.7, а структура пористости – на рис. 5.15.

Т а б л и ц а 5.7

Исследованные составы минерально-щелочных газобетонов

Наименование компонента	Расход компонентов для приготовления смеси, г							
	1*	2**	3*	4**	5*	6**	7*	8*
Опока	350	350	330	330	330	330	330	330
Шлак	125	125	125	125	125	125	125	125
Активатор	68	68	70	70	70	70	70	70
Известь	2							3
МК	–	–	–	–	8	4		–
Свойство								
$R_{сж}$, МПа	1,10	1,21	0,89	0,59	0,60	0,69	0,84	0,56
ρ , кг/м ³	620	611	438	413	406	410	477	418

П р и м е ч а н и е :

* – перемешивание сухих компонентов в мельнице;

** – перемешивание компонентов в чаше затворения.

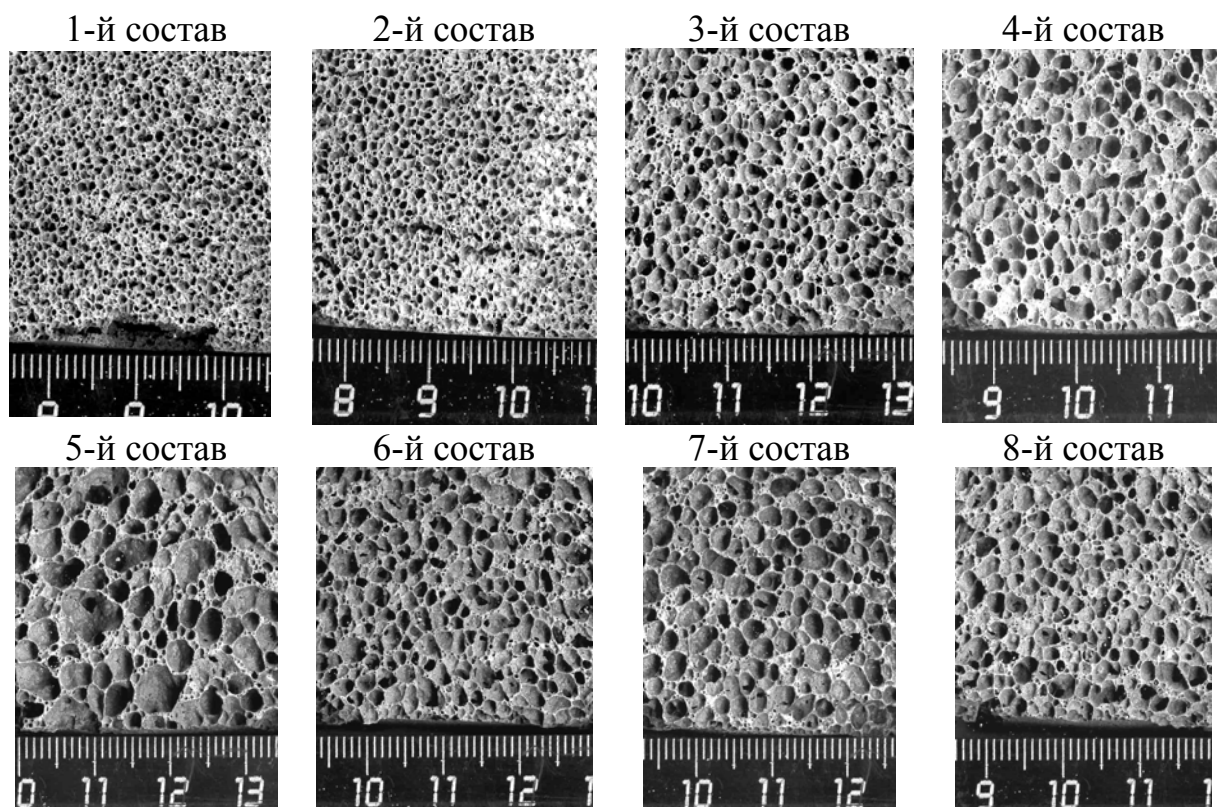


Рис. 5.15. Структура пор минерально-щелочных газобетонов

Как видно из данных, приведенных в табл. 5.7, даже незначительное снижение расхода опоки и повышение расхода щелочного активатора обеспечивают снижение плотности с 600 до 400 кг/м³. Однако такое изменение состава газобетонной смеси приводит к ее быстрому схватыванию. В некоторых составах было отмечено схватывание смеси до окончания процесса газовыделения. Повышение расхода извести, которую вводили для интенсификации газовыделения, также вызывает значительное ускорение схватывания.

Размеры пор (см. рис. 5.15) зависят от плотности смеси. Интенсивное перемешивание сухих компонентов в мельнице не обеспечивает получения более мелких пор в сравнении с перемешиванием смеси в чаше для затворения.

Проведенные исследования показали возможность получения бетонов и строительных растворов на основе минерально-щелочного вяжущего, изготовленного с применением опоки – наиболее распространенной в Пензенской области кремнеземистой горной породы.

Разработка и совершенствование технологии получения минерально-щелочного вяжущего и бетонов на его основе позволят получить отвечающие современным требованиям строительные материалы теплоизоляционного назначения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Строительство – одна из наиболее материалоемких областей человеческой деятельности. Это связано с тем, что строительство направлено на преобразование окружающей человека среды обитания, в основном это происходит в городах и более мелких населенных пунктах. Для возведения зданий и сооружений необходимо изъятие из природной среды колоссальных объемов сырьевых ресурсов. Уже сегодня человечество сталкивается с их нехваткой. Для решения этой проблемы в промышленно развитых странах была разработана концепция жизнеподдерживающего развития, которая подразумевает разработку технологий, удовлетворяющих потребности людей в настоящее время без ущерба в будущем. Обеспечение концепции жизнеподдерживающего развития в строительстве возможно за счет использования отходов промышленности.

Одной из наиболее перспективных технологий использования вторичного сырья является производство геоплимерных вяжущих на основе отходов добычи и переработки магматических горных пород. Прежде всего это связано с огромными запасами этих материалов, которые накопились за несколько десятилетий.

Выполненные исследования показали, что геоплимерные вяжущие и бетоны могут рассматриваться в качестве энерго- и ресурсосберегающей альтернативы портландцемента. Технологические и эксплуатационные свойства исследованных материалов позволяют запроектировать технологические линии по производству новых высокоэффективных строительных материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Адсорбционно-активные материалы для промышленной экологии [Текст] / А.П. Зосин [и др.]. – Апатиты, 1991. 112 с.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. Викторова, О.Л. Карбонатношлаковые композиционные строительные материалы [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / О.Л. Викторова – Пенза, 1998. – 22 с.
6. Глиношлаковые строительные материалы [Текст] / В.И. Калашников [и др.]. – Пенза: ПГУАС, 2006. – 206 с.
7. Глуховский, В.Д. Вяжущие композиционные материалы контактного твердения [Текст] / В.Д. Глуховский, Р.Ф. Рунова, С.Е. Максумов. – Киев: Вища школа, 1991. – 243 с.
8. Глуховский, В.Д. Грунтосиликаты [Текст] / В.Д. Глуховский. – Киев: Госстройиздат, 1959. – 127 с.
9. Глуховский, В.Д. Шлакощелочные цементы и бетоны [Текст] / В.Д. Глуховский, В.А. Пахомов. – Киев: Будівельник, 1978. – 184 с.
10. Гончар, В.П. Износостермостойкие композиционные материалы на основе щелочных алюмосиликатных вяжущих: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 [Текст] / В.П. Гончар. – Киев, 2000. – 20 с.
11. Дворкин, Л.И. Строительные материалы из отходов промышленности [Текст] / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин. – Ростов н/Дону: Феникс, 2007. – 368 с.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. 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. – С. 84–89.

17. 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.

18. 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.

19. Ерошкина, Н.А. Влияние термической обработки магматических горных пород на свойства минерально-щелочных вяжущих [Текст] / 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.

20. Ерошкина, Н.А. Влияние шлака на свойства геополлимерных 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.

21. Ерошкина, Н.А. Водостойкость геополлимерных 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.

22. 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.

23. 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.

24. 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.

25. 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.

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. 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.

28. 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.

29. 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.
30. 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.
31. 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.
32. Ерошкина, Н.А. Исследование изверженных горных пород в качестве сырья для получения геополимеров // Теория и практика повышения эффективности строительных материалов: сб. науч. тр. II Всерос. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – Пенза: ПГУАС, 2007. – С.140–144.
33. 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.
34. 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.
35. 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.
36. Ерошкина, Н.А. Минерально-шлаковые 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.
37. Ерошкина, Н.А. Минерально-щелочные вяжущие на основе базальта / 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.
38. 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.
39. 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 материалы. Теория и практика: материалы Междунар. науч.-техн. конф. – Пенза: Приволжский Дом знаний, 2007. – С. 92–95.
40. 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.

41. 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: материали IV Междунар. науч.-практ. конф. – София: Бял ГРАД-БГ, 2011. – С.94–97.

42. 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.

43. 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. Краснощек // Сырьевые ресурсы регионов и производство на их основе строительных материалов: сб. статей всерос. НТК. – Пенза: Приволжский дом знаний, 2008. – С.23-27.

44. 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.

45. 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.

46. 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.

47. 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.

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

49. 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.

50. 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.

51. 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.

52. 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.

53. Калашников, В.И. Гравелитошлаковые композиционные вяжущие, отверждаемые малыми добавками щелочей [Текст] / В.И. Калашников // Использование отходов про-

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

54. 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.

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

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

57. 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.

58. 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.

59. Калашников, В.И. Экспресс-метод оценки водостойкости геосинтетических композиционных вяжущих и бетонов на основе тонкомолотых горных пород / 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.

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

61. Карпухина, А.К. Разработка составов жаростойких бетонов [Текст] / А.К. Карпухина, В.А. Мартыненко, С.В. Бурейко // Строительные материалы и изделия. – 2003. – Спец. выпуск. – С. 22–23.

62. 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.

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

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

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

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

67. 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.

68. Макеев, А.И. Глубокая переработка отсевов дробления гранитного щебня для их комплексного использования в производстве строительных материалов [Текст] / А.И. Ма-

кеев // Научный вестник ВГАСУ. Строительство и архитектура. – 2010. – Вып. № 1 (17). – С. 92-97.

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

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

71. 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.

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

73. 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.

74. 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.

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

76. 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.

77. 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.

78. 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.

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

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

81. 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.

82. Перетокина, Н.А. Жаростойкие бетоны на основе шлакощелочного вяжущего и ВКВС кварцевого песка [Текст] / 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).

83. 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.

84. 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.
85. Петрова, Т.М. Шлакощелочные бетоны для железобетонных конструкций верхнего строения железнодорожных [Текст] / Т.М. Петрова, А.В. Полетаев / URL: <http://stroysnab-profi.ru/info/useful> (дата обращения 22.09.2013).
86. 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).
87. 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.
88. 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.
89. Рахимов, М.М. Композиционные шлакощелочные вяжущие с цеолитсодержащими добавками [Текст] / М.М. Рахимов, Н.Р. Хабибуллина, Р.З. Рахимов // Известия ВУЗов. Строительство. – 2005. – №6. – С.33–35.
90. Рахимов, М.М. Пат. РФ №2271343 С1 С04В 7/153. Вяжущее [Текст] / М.М. Рахимов [и др.]; опубл.10.03.2006. Бюл.№7.
91. 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.
92. 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.
93. 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.
94. Рахимова, Н.Р. Влияние вида и содержания цеолитсодержащих добавок на прочность камня композиционных шлакощелочных вяжущих с содовым затворителем / Н.Р. Рахимова, Р.З. Рахимов // Вестник Томского ГАСУ. – 2007. – №2(15). – С.191-198.
95. 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.
96. 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.
97. 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.
98. 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.

99. 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.
100. 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.
101. 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.
102. 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.
103. 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.
104. 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.
105. Рахимова, Н.Р. Шлакощелочные вяжущие и бетоны с силикатными и алюмосиликатными минеральными добавками [Текст]: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.05 [Текст] / Н.Р. Рахимова. – Казань: Казан. гос. архит.-строит. ун-т, 2010. – 38 с.
106. 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.
107. Рекомендации по изготовлению шлакощелочных бетонов и изделий на их основе [Текст]. – М.: НИИЖБ Госстроя СССР, 1986. – 55 с.
108. Ржаницын, Б.А. Силикатизация песчаных грунтов [Текст] / Б.А. Ржаницын. – М.: Машстройиздат, 1949.
109. Ростовская, Г.Я. Исследования грунтосиликатных бетонов на основе вяжущих, содержащих глинистых компоненты [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Г.Я. Ростовская. – Киев: КИСИ, 1968. 18 с.
110. Силициновые 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.
111. 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.
112. Тарасов, Р.В. Эффективный жаростойкий материал на основе модифицированного глиношлакового вяжущего [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Р.В. Тарасов. – Пенза. – 19 с.
113. Теоретические и технологические основы получения высокопрочного силицитового геополимерного камня [Текст] / В.И. Калашников [и др.] // Строительные материалы. – 2006. – № 5. – С. 60–62.
114. Шлакощелочные бетоны на мелкозернистых наполнителях [Текст]: моногр. / под общей ред. В. Д. Глуховского. – Киев: Вища школа, 1981. – 224 с.
115. Шлакощелочные вяжущие и мелкозернистые бетоны на их основе [Текст] / под общей ред. В. Д. Глуховского. – Ташкент: Узбекистан, 1980. 484 с.

116. 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.
117. 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.
118. Щелочные и щелочноземельные гидравлические вяжущие и бетоны [Текст] / под общ. ред. В.Д. Глуховского. – Киев: Вища школа, 1979. – 232 с.
119. 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.
120. 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.
121. Alonso, S. Geopolymerisation of Kaolinitic Alumino-Silicate Oxide in Presence of Ca(OH)₂. MAS-NMR Studies [Text] / S. Alonso, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz // *Geopolymer '99: Proceedings of international conference*. – Saint-Quentin, France, 1999. – P. 81–82.
122. AU2003255592. Poly(sialate-disiloxo)-based geopolymeric cement and production method there of / J. Davidovits, R. Davidovits. 2003-12-12.
123. Besson H., Caillère S. and Henin S., (1969), Conditions de préparation de l'hydrosodalite à basse température, *C. Rend. Acad. Sci.*, D269, 1367.
124. 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.
125. Bortnovsky O., Sobalik Z., Tvaruzka Z., Dedecce J., Prudkova Z., Svoboda M. Structure and stability of geopolymers synthesized from kaolinitic and shale residues // *Proceedings of World congress Geopolimer 2005, Saint-Quentin, France*. P.81–84.
126. 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.
127. 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.
128. 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.
129. 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)
130. 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.
131. 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*.
132. 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*.
133. Davidovits J. and Legrand J.-J., (1974) French Patent FR 2,324,427.

134. 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. 21p.
135. Davidovits J. Chemistry of Geopolymeric Systems Terminology // Geopolymer 1999. Saint-Quentin, France, P. 9–40.
136. Davidovits J. Geopolymer Cements to Minimize Carbon-Dioxide Green house-Warming // Ceramic Transactions /The American Ceramic Society, 1993. Vol.37. P.165–182.
137. Davidovits J. Geopolymer chemistry and applications. 3 rd edition. – France, Saint-Quentin: Institute Geopolymer, 2011. - 614 p.
138. 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.
139. Davidovits J. Geopolymers: Inorganic polymeric new material s// Journal of Materials Education. 1994. Vol. 16 (2,3). P. 91–138.
140. 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.
141. Davidovits J. High-Alkali Cements for 21st Century Concretes// Concrete Technology, Past, Present and Future: proceedings of Symposium. 1994. P. 383–397.
142. Davidovits J. Milestones in geopolymers // Concrete International. 1994. Vol. 16, N°12, P. 53–58.
143. Davidovits J. Mineral Polymers and Methods of Making Them / United States Patent: 4,349,386. USA,1982.
144. 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.
145. Davidovits J. Recent Progresses in Concretes for Nuclear Waste and Uranium Waste Containment // Concrete International. 1994. Vol.16 (12), P. 53–58.
146. Davidovits J. Soft Mineralurgy and Geopolymers / In proceeding of Geopolymer 88 International Conference, the Université de Technologie. Compiègne, France. 1988.
147. 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.
148. 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.
149. 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.
150. 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.
151. 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.
152. 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.

153. 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.
154. 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.
155. 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.
156. Fletcher R.A, Mackenzie K.J.D, Nicholson C.L, Shimada S. The composition range of aluminosilicate geopolymers // *Eur. Ceram. Soc.* 2005. Vol. 25, Issue 9. P. 1471–1477.
157. FR 2512805A1. Davidovits J and Legrand J. Expanded minerals based on potassium poly(sialates and/or sodium, potassium poly (sialate-siloxo).1981.
158. 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.
159. 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.
160. 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
161. Jaarsveld van J.G.S., Deventer van J.S.J., Scharzman 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.
162. Katz A. Microscopic study of alkali-activation fly ash // *Cement and Concrete Research,* Vol. 28, No. 2, 1998, P.197–208.
163. 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.
164. Palomo A., Alonso S., Fernandez-Jimenez A., Sobrados I., Sanz J. Alkaline activation of fly ashes. A ²⁹Si NMR study of the reaction products // *Am. Ceram. Soc.* 2004. 87 (6). P. 1141–1145.
165. 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.
166. Palomo A., Fernandez-Jimenez A., Criado M. Geopolymers: same basic chemistry, different microstructures // *Mater. Constr.* 2004. N 54. P. 77–91.
167. 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.
168. 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.
169. Palomo A., Fernández-Jiménez A. Alkaline activation, procedure for transforming fly ash new materials. Part 1.Applications // Conference – May 9-12, 2011, Denver, USA.
170. Pat. FR20100010139 Geopolymeric cement based on fly ash and harmless to use / J. Davidovits, R. Davidovits: Publication date: 01.14.2010.

171. 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.
172. 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.
173. Puertas F, Fernandez-Jimenez A, Blanco-Varela M.T. Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate // *Concrete Research*. 2004. Vol. 34. P. 195–206.
174. Purdon, A. O. The action of alkalis on blast-furnace slag. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 1940, Vol. 59, 191–202.
175. Qafoku N.P., Ainsworth C.C., Szecody J.E., Qafoku O.S. Aluminium effect on dissolution and precipitation under hyperalkaline conditions: I. Liquid phase transition, *J. Environ. Qual.* 2003. Vol. 32, 2354 – 2363.
176. 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.
177. 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.
178. Rees, C. A. The mechanism of geopolymer gel formation investigated through seeded nucleation [Text] / 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.
179. 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.
180. Roy, D.M., *Alkali-activated cements Opportunities and challenges* // *Cement and Concrete Research*. 1999. № 29(2). P. 249-254.
181. Shi C., Krivenko P. V., Roy D. *Alkali-Activated Cements and Concretes*. Taylor & Francis is an imprint of the Taylor & Francis Group, 2006. 375 p.
182. Skvara F., Kopecky L., Nimeek J., Bittnar Z.. Microstructure of geopolymer materials based on fly ash // *Ceramics – Silikáty*. 2006. № 50 (4). P. 208–215.
183. Song, S., Sohn, D., Jennings, H.M., Mason, T.O. Hydration of Alkali-Activated Ground Granulated Blast Furnace Slag // *Journal of Materials Science*. 2000. № 35. P. 249-257.
184. 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.
185. 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.
186. 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.
187. 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.
188. 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.

189. 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.
190. 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.
191. Wang S.-D., Scrivener K. L. Hydration products of alkali activated slag cement // *Cement and Concrete Research*. 1995. Vol. 25, №. 3, pp. 561–571.
192. Xu H., van Deventer J.S.J. The geopolymerisation of alumino-silicate Minerals // *International Journal of Mineral Processing*. 2000. Vol. 59, Issue 3. P.247–266.
193. 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.
194. 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.
195. 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.
196. Živica, V. Properties of metakaolin geopolymer hardened paste prepared by high-pressure compaction [Text] / V. Živica, S. Balkovic, M. Drabik // *Construction and Building Materials*. – 2011. – Vol. 25, Issue 5. – P. 2206–2213.
197. Zosin A. P., Priimak T. I., Avsaragov Kh. B. Geopolymer materials based on magnesite-iron slags for normalization and storage of radioactive wastes / *Atomic Energy*. 1998. Vol. 85, N 1(July). P. 510–514.

О Г Л А В Л Е Н И Е

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ОТХОДЫ ДОБЫЧИ И ПЕРЕРАБОТКИ НЕРУДНЫХ И РУДНЫХ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ.....	6
1.1. Магматические горные породы.....	6
1.2. Характеристика отходов производства щебня для строительных работ.....	11
1.3. Условия образования и свойства отходов добычи и обогащения руд.....	13
2. ХАРАКТЕРИСТИКА ГЕОПОЛИМЕРОВ И ОСНОВЫ ИХ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ.....	16
2.1. Предпосылки получения геополимеров.....	16
2.2. Основные этапы развития вяжущих щелочной активации.....	20
2.2.1. Строительные материалы на основе грунтосиликатов.....	20
2.2.2. Шлакощелочные вяжущие и бетоны.....	21
2.2.3. Минерально-шлаковые вяжущие и бетоны.....	24
2.3. Геополимерные материалы.....	26
2.4. Минерально-щелочные вяжущие.....	29
2.5. Механизм твердения геополимеров.....	30
3. ТЕХНОЛОГИЯ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	41
3.1. Сырье для получения геополимеров и других вяжущих щелочной активации.....	41
3.1.1. Требования к доменному шлаку для получения геополимерных вяжущих.....	41
3.1.2. Требования к золам-уноса для получения геополимеров.....	44
3.1.3. Сырьевые материалы для получения геополимерных вяжущих на основе каолина и метакаолина.....	48
3.1.4. Сырьевые материалы для получения геополимерных вяжущих на основе магматических горных пород.....	50
3.1.5. Требования к активаторам.....	52
3.2. Технологические свойства смесей.....	53
3.3. Технологические схемы производства.....	54
3.3.1. Производство шлакощелочных вяжущих и бетонов.....	54
3.3.2. Технология производства минерально-шлаковых материалов.....	60
3.3.3. Технологии композиционных шлакощелочных вяжущих.....	64
3.3.4. Технология получения геополимерных материалов.....	66
3.4. Оценка энерго- и ресурсосберегающей эффективности геополимерных вяжущих.....	71

3.4.1. Оценка экологической эффективности производства минерально-щелочного вяжущего	76
4. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГЕОПОЛИМЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ МАГМАТИЧЕСКИХ ГОРНЫХ ПОРОД ..	78
4.1. Удобоукладываемость и прочность минерально-щелочного вяжущего в зависимости от его состава	78
4.2. Влияние различных факторов на прочностные свойства вяжущих	82
4.2.1. Влияние минерального состава горных пород на прочность вяжущего	82
4.2.2. Влияние вида и дозировки щелочных активаторов на прочность вяжущих	83
4.2.3. Влияние расхода комплексного активатора и добавки шлака на свойства вяжущего	92
4.2.4. Влияние термической активации сырья на прочностные свойства вяжущих	95
4.2.5. Влияние дисперсности горной породы на физико-механические свойства минерально-щелочных вяжущих	96
4.2.6. Влияние условий твердения на свойства вяжущих	104
4.3. Вододостойкость вяжущих на основе магматических горных пород	107
4.4. Усадка минерально-щелочного вяжущего	112
4.5. Водопоглощение вяжущего	116
5. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И БЕТОНОВ НА ОСНОВЕ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ	117
5.1. Прочность мелкозернистого бетона	117
5.2. Прочность тяжелого бетона	119
5.3. Усадка и водопоглощение бетонов	124
5.4. Несвязанный активатор в бетоне	126
5.5. Деформационные характеристики бетона	128
5.6. Ячеистые бетоны	133
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	136
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	137

Научное издание

Ерошкина Надежда Александровна
Коровкин Марк Олимпиевич

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ
ГЕОПОЛИМЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ И БЕТОНОВ
НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ДОБЫЧИ И ПЕРЕРАБОТКИ
МАГМАТИЧЕСКИХ ГОРНЫХ ПОРОД

Монография

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

Подписано в печать 16.12.13. Формат 60×84/16.

Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе.

Усл.печ.л. 8,835. Уч.-изд.л. 9,5. Тираж 500 экз. 1-й завод 100 экз.

Заказ № 312.

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