

На правах рукописи

КОБЗЕВ ВАДИМ АЛЕКСЕЕВИЧ

**ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННАЯ АЛЮМОСИЛИКАТНАЯ
ВЯЖУЩАЯ СУСПЕНЗИЯ ИЗ ГРАНОДИОРИТА
И ПЕНОБЕТОН НА ЕЕ ОСНОВЕ**

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

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

Пенза – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»

- Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Строкова Валерия Валерьевна
- Официальные оппоненты: **Кудяков Александр Иванович**,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет»,
профессор кафедры «Строительные материалы и технологии»
Тутыгин Александр Сергеевич,
кандидат технических наук, ФГАОУ ВО
«Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова», доцент
кафедры «Композиционные материалы и строительная экология»
- Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет», г. Москва

Защита состоится 1 июня 2018 года в 13⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.184.01, созданного на базе Пензенского государственного университета архитектуры и строительства, по адресу: 440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28, корпус 1, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Пензенского государственного университета архитектуры и строительства и на сайте <http://dissovet.pguas.ru/index.php/contact-us/d-212-184-01/94-kobzev-vadim-alekseevich>.

Автореферат разослан 30 марта 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Бакушев
Сергей Васильевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Согласно Стратегии развития промышленности строительных материалов на период до 2020 года одними из приоритетных направлений инновационных технологий является производство бесцементных вяжущих и использование в технологических процессах производства альтернативных сырьевых ресурсов. Решение данных задач возможно за счет разработки вяжущих атермального синтеза на основе силикатного и алюмосиликатного природного и техногенного сырья. К таким видам вяжущих относятся высококонцентрированные, в том числе наноструктурированные, в том числе вяжущие суспензии, получаемые по технологии мокрого помола, спектр используемого сырья для которых пока ограничен. Разработанные ранее композиты на основе бесцементных наноструктурированных вяжущих отличаются недостаточно высокими прочностными показателями, что связано как с характеристиками исходного сырья, так и с недостаточной оптимизацией технологических решений.

Одним из высоковостребованных видов строительных материалов как по энергоэффективности, так и по рациональности технологии производства является пенобетон неавтоклавного твердения. Разработанные ранее технологии производства пенобетонов на основе наноструктурированных вяжущих, полученных из кварцевых пород и перлита, показали перспективность использования подобных видов вяжущих для ячеистых бетонов. В связи с этим актуальным является разработка технологии получения высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии (ВАВС) на основе гранодиорита, обладающего заведомо более прочной матрицей, исследование ее характеристик на всех технологических этапах и проектирование рациональных составов пенобетона на ее основе.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания, договор №7.872.2017/4.6, а также в рамках реализации программы стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова.

Степень разработанности темы. В научной литературе представлены результаты исследований, направленных на разработку и применение вяжущих со сниженной долей клинкерной составляющей или альтернативных бесцементных, в том числе с атермальной технологической историей, к которым относятся высококонцентрированные, наноструктурированные, геополлимерные вяжущие суспензии силикатного и алюмосиликатного состава. Данные сырьевые составляющие могут использоваться в качестве вяжущего компонента и активной модифицирующей добавки при получении материалов различного функционального назначения: автоклавных материалов, композиционных вяжущих на основе цемента и гипса, ячеистых материалов неавтоклавного твердения. Образующаяся в процессе помола ультрадисперсная составляющая оказывает положительное влияние на процесс структурирования системы в различные этапы твердения, улучшает

реотехнологические свойства и технико-эксплуатационные свойства материалов. Ранее не рассматривались бесцементные высококонцентрированные алюмосиликатные суспензии, полученные на основе гранодиоритов, в качестве вяжущего для производства пенобетонов.

Цель и задачи работы. Разработка высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии на основе гранодиорита и пенобетона на ее основе.

Для достижения указанной цели решались следующие задачи:

- разработка технологии получения высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии;
- оценка энергетического состояния вяжущей суспензии на различных технологических этапах получения;
- выявление механизма структурообразования при твердении вяжущей суспензии на основе интрузивных пород кислого состава;
- выбор оптимального модифицирующего компонента и способа его применения при производстве пенобетона на основе вяжущей суспензии;
- разработка составов и изучение свойств пенобетона на основе высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии;
- подготовка нормативной документации для реализации теоретических и экспериментальных исследований. Промышленная апробация.

Научная новизна работы. Предложена феноменологическая модель структурообразования высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии на основе гранодиорита при твердении. Формирование прочного, плотного искусственного камня на основе предложенной вяжущей суспензии происходит в результате прохождения последовательных этапов: I – механохимическое растворение породообразующих минералов гранодиорита (кварца и плагиоклаза) с образованием коллоидных растворов ортокремниевой и алюмокремниевой кислот; II – протекание поликонденсационных процессов ортокремниевой кислоты; III – избирательная эпитаксиальная кристаллизация кремниевой кислоты на частицах кварца, алюмокремниевой – на частицах плагиоклаза с захватом из раствора ионов Na^+ и Ca^+ . При этом, предположительно, формируются межчастичные связки (интерфейсы), которые формируют монолитный каркас консолидированного вяжущего за счет образования кристаллизационных контактов между дисперсными частицами гранодиоритовой вяжущей суспензии.

Выявлена зависимость относительного изменения свободной поверхностной энергии высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии на основе гранодиорита от продолжительности механоактивации полнокристаллического сырья, которая имеет тенденцию к убыванию скорости роста и функциональную взаимосвязь с активностью вяжущего. Оценка энергетического состояния вяжущей суспензии позволила обосновать сокращение продолжительности технологического цикла помола сырья и выявить его наиболее эффективные временные параметры.

Установлен механизм влияния модифицирующего компонента в виде раствора поливинилового спирта (ПВС) на структурообразование пенобетонных композитов, полученных на основе высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии, который заключается в следующем. В системе «ПВС – ВАС» формируются ассоциаты за счет связывания частиц вяжущей композиции, представленной на начальном этапе структурообразования водной суспензией, в виде объемных флоккул, имеющих разветвленное строение на всех структурных уровнях, создающих подобие каркаса. Поливиниловый спирт исполняет роль неионогенного стабилизатора размерности этих формирующихся структур, определяющих и управляющих свойствами материала в целом.

Установлены закономерности влияния рецептурных факторов, а именно количества разработанной вяжущей суспензии и модифицирующего компонента, на физико-механические характеристики пенобетона неавтоклавного твердения, позволяющие провести многокритериальную оптимизацию и установить рациональные границы варьирования рецептурно-технологических факторов, дополняющие систему структурной методологии строительного материаловедения.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность получения высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии на основе гранодиоритов – полнокристаллических интрузивных пород кислого состава, и ее применения для пенобетонов неавтоклавного твердения. Предложена феноменологическая модель структурообразования высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии при твердении.

Разработаны составы пенобетона на основе бесцементной высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии теплоизоляционного назначения с: плотностью – 419–524 кг/м³; пределом прочности при сжатии – 1,24–1,52 МПа; теплопроводностью – 0,08–0,085 Вт/(м·°С); паропроницаемостью – 0,21–0,23 мг/(м·ч·Па); сорбционной влажностью – 5,6–5,9 и 9,3–10,1 % (при относительной влажности воздуха 75 и 97 % соответственно). При этом полученные изделия соответствуют требованиям ГОСТ 25485–89: маркам по плотности D400–D500, классу по прочности B1.

Предложена неавтоклавная технология производства пенобетона на основе высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии.

Методология и методы исследования. Методология диссертационной работы основывается на аналитическом исследовании и оценке результатов в системе: «состав – структура – свойства». Основные данные по разработанной вяжущей суспензии и материалу на ее основе получены в соответствии с имеющимися нормативно-техническими документами; оценка энергетического состояния осуществлялась по методу ОВРК (метод Оунса, Вендта, Рабеля и Кьельбле); изучение фазово-структурных изменений – методом рент-

генофазового анализа; исследование микроструктурных особенностей – с помощью электронной микроскопии; оценка экологической безопасности вяжущего – по методике определения содержания естественных радионуклидов и выявления токсичности материалов по параметру фитоэффекта и биотестировании; исследование реотехнологических характеристик – с помощью законов и принципов реологии.

Положения, выносимые на защиту:

- теоретическое обоснование и экспериментальное подтверждение возможности получения высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии на основе гранодиоритов и ее применения для пенобетонов неавтоклавно-го твердения;
- феноменологическая модель структурообразования высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии при твердении;
- зависимость относительного изменения свободной поверхностной энергии затвердевшей высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии от продолжительности механоактивации сырья;
- механизм влияния модифицирующего компонента в виде раствора поливинилового спирта на структурообразование пенобетонных композитов, полученных на основе ВАВС;
- составы и свойства пенобетона теплоизоляционного назначения на основе высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии;
- технология производства пенобетона на основе высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии из гранодиорита. Результаты апробации.

Степень достоверности полученных результатов определяется: стандартными методиками научных исследований и современной материально-технической базой сертифицированного и аттестованного оборудования. Полученные результаты не противоречат общепризнанным фактам, традиционным научным представлениям и работам авторских коллективов различных школ. Комплекс экспериментальных исследований по разработке ВАВС и пенобетона на ее основе апробирован в промышленных условиях.

Апробация результатов работы. Основные положения диссертационной работы были представлены на: III Всероссийской научно-практической конференции «Современные проблемы строительства и жизнеобеспечения: безопасность, качество, энерго- и ресурсосбережение» (Якутск, 2014 г.); V Всероссийской школе молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия» (Черноголовка, 2014 г.); Международной научно-практической конференции, посвященной 95-летию ФГБОУ ВПО «ГНТУ им. акад. М.Д. Миллионщикова» «Современные строительные материалы, технологии и конструкции» (Грозный, 2015 г.); Международной научно-практической конференции «Наукоемкие технологии и инновации (XXII научные чтения)» (Белгород, 2016 г.); 5-ой Международной научно-практи-

ческой конференции «Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе» (Саратов, 2017 г.).

Внедрение результатов исследований. Апробация технологии получения пенобетонных блоков на основе ВАВС в промышленных условиях осуществлялась в условиях опытно-промышленного цеха БГТУ им. В.Г. Шухова и на предприятии ООО «Экостройматериалы» Белгородской области. Для внедрения результатов диссертационной работы разработаны следующие нормативные документы: рекомендации по использованию высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии при производстве неавтоклавногo пенобетона; стандарт организации СТО 02066339–032–2016 «Пенобетон на основе высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии. Технические условия»; технологический регламент на производство пенобетонных блоков на основе высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии.

Теоретические положения, результаты научно-исследовательской работы и промышленного внедрения используются в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров по направлению «Строительство» и «Химическая технология».

Публикации. Основные положения диссертационной работы представлены в 18 научных публикациях, в том числе в 4 статьях в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК; в 2 статьях в журналах, индексируемых в международных реферативных базах данных и систем цитирования Scopus и Web of Science. На способ получения вяжущей суспензии зарегистрировано ноу-хау (№ 20170007 от 09.03.2017 г.).

Личный вклад. Автором теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность получения высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии на основе интрузивных магматических пород кислого состава, проведен комплекс экспериментальных исследований с последующей обработкой результатов. Разработаны составы пенобетона на основе ВАВС теплоизоляционного назначения. Принято участие в апробации и внедрении результатов работы.

Структура и объем работы. Диссертационная работа включает введение, пять глав, заключение, список литературы и приложения. Диссертация изложена на 209 страницах машинописного текста, включающего 41 таблицу, 51 рисунок, список литературы из 180 источников, 11 приложений.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Растущий потенциал строительного комплекса Российской Федерации обуславливает перспективность применения бесцементных вяжущих, способных частично или полностью заменить традиционно применяемые вяжущие вещества в широком диапазоне классов строительных материалов. Большой интерес представляют собой высококонцентрированные и наноструктурированные вяжущие на основе силикатного и алюмосиликатного сырья. Согласно результатам ранее выполненных работ, получены составы

строительных композитов с их применением, недостатки которых выражаются в невысоких прочностных характеристиках. Это вызвано свойствами исходных сырьевых материалов, рецептурными и технологическими факторами производства вяжущих.

Расширение сырьевой базы промышленности строительных материалов имеет важное практическое значение, выраженное в рациональном выборе сырья с точки зрения территориального расположения, энергоемкости производства тех или иных материалов на его основе, увеличении номенклатуры изделий, их качества и технико-экономической эффективности.

В связи с этим **рабочей гипотезой** исследования явилось предположение о возможности разработки высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии (ВАВС) на основе отсева дробления полнокристаллических кислых интрузивных пород гранодиоритов для получения на ее основе пенобетона неавтоклавного твердения.

В работе для получения ВАВС использовались отсев гранодиорита, жидкое стекло натриевого и вода. Для получения пенобетона применялись следующие компоненты: пенообразователь GeenFroth V, вода, модифицирующая добавка (поливиниловый спирт). Для проведения сравнительного анализа дополнительно при разработке вяжущей суспензии и проектировании рациональных составов ячеистых композитов на ее основе использовались: пенообразователи Пеностром, ПБ–Люкс, Reniment SB31L, Foamин; модификатор триполифосфат натрия, цемент марки ЦЕМ I 42,5 Н ЗАО «Белгородский цемент» и наноструктурированное вяжущее на основе кварцевого песка.

На первом этапе был проведен комплекс исследований, направленных на разработку и изучение свойств высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии. Для ее получения использовался отсев гранодиорита, который предварительно разделяли на три фракции: мелкая ($<0,315$ мм), средняя ($0,315–0,125$ мм) и крупная ($>1,25$ мм); а также модифицирующие компоненты – триполифосфат натрия и жидкое стекло. При оценке фракционного распределения сырья установлено оптимальное технологическое решение, заключающееся в одностадийной механической активации крупной фракции в присутствии модификатора – жидкого стекла. Следует отметить, что преимущество выбранной фракции обусловлено содержанием в ней минимального количества слоистых алюмосиликатов, которые негативно сказываются на механохимическом синтезе суспензии.

ВАВС представляет собой полифракционный материал в диапазоне от микро- до наноразмеров и характеризуется высокоразвитой межзерновой поверхностью, являющейся фактором свободной поверхностной энергии, что определяет возможность оценки энергетического состояния суспензии. Для этого в процессе получения ВАВС производился отбор проб. Первая проба представляет собой систему после 3 часов помола, более ранний отбор нецелесообразен в виду высокой начальной плотности и прочности сырья. Таким образом, длительность помола сырья, при которой происходил отбор проб,

для 500-литровой шаровой лабораторной мельницы составила следующую последовательность: 3, 5, 7, 9, 11, 13 и 14 (конечная стадия, согласно рекомендациям ранее выполненных работ) часов.

В виду одностадийной технологии вяжущая суспензия характеризуется растущей удельной поверхностью в диапазоне 4300–9500 м²/кг (рисунок 2, а).

Определение энергетического состояния осуществлялось по методу ОВРК (метод назван в честь ученых Оунса, Вендта, Рабеля и Кьельбле), который реализуется путем измерения краевого угла смачивания поверхности высушенной суспензии на границе раздела фаз и расчета полярной и дисперсионной составляющих поверхностного натяжения образцов.

В качестве критерия эффективности процесса механоактивации сырья используется относительное изменение свободной поверхностной энергии высокодисперсной системы ($\Delta E_s/E_{s,0}$), рассчитываемое на основании экспериментальных определений поверхностного натяжения и активной удельной поверхности анализируемых проб. Данное отношение позволяет анализировать степень энергетического запаса системы и использовать его в качестве показателя устойчивости и способности конденсированной системы к трансформационным превращениям, протекающим как самопроизвольно, так и в различных технологических процессах производства конкретного вида материала.

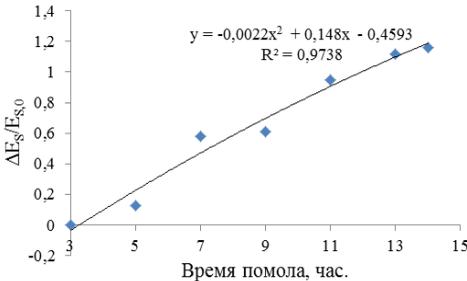


Рисунок 1 – Зависимость относительного изменения свободной поверхностной энергии от времени помола ВАРС

Представленная зависимость $\Delta E_s/E_{s,0}=f(T)$ (рисунок 1), с высоким значением коэффициента достоверности аппроксимации (0,97), имеет активный участок, на котором происходит увеличение скорости и показывает рост способности к трансформационным превращениям. К тому же следует отметить, что увеличение продолжительности помола более 13 часов не приводит к активации системы.

Наиболее рациональное время механоактивации гранодиоритового сырья – 11 часов, после которого наблюдается тенденция убывания скорости роста относительного изменения свободной поверхностной энергии, а затраты времени и энергии на дальнейший помол являются неэффективными.

Состоятельность и достаточность данного времени технологического цикла подтверждается исследованием основных характеристик. Гранулометрический состав завершающей стадии помола характеризуется переходом размера частиц в меньшую область, что связано с длительным измельчением, начальными процессами химического растворения сырья с образованием

коллоидной компоненты. Ультрадисперсная фракция, в сравнении с пробами более раннего помола (5 час.), увеличивается примерно в 2 раза (рисунок 2, а). При этом достигаются достаточная электрическая стабильность (ξ -потенциал свежеполученного ВАВС составляет – 19 мВ) и устойчивость системы по отношению к агрегации.

В силу одностадийной технологии получения вяжущей суспензии ее полидисперсность (рисунок 2, б) и равномерность распределения мелких фракций, размеры которых находятся в диапазоне от 100 нм до 2,5 мкм, определяются полиминеральностью исходного гранодиорита. Полидисперсный состав вяжущего является благоприятным фактором для создания высокоплотной упаковки, что в свою очередь, приводит к повышению физико-механических параметров, как самого ВАВС, так и материалов на ее основе. Однородность и связность вяжущей системы, формирующие условия для создания единого композита, могут свидетельствовать о достижении оптимального времени диспергирования, при котором измельчаемая порода получает необходимый уровень дисперсности.

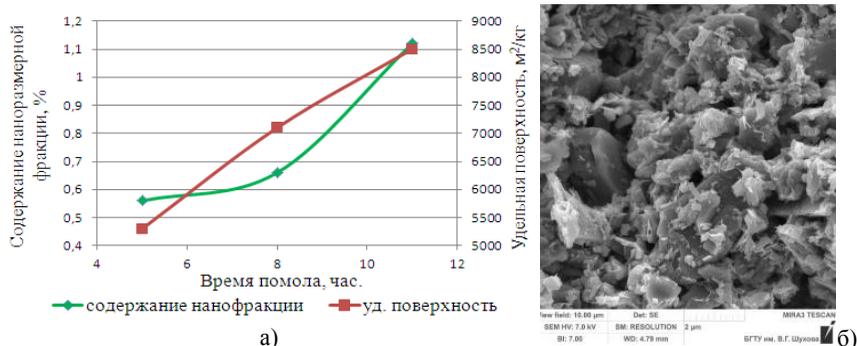


Рисунок 2 – Изменение размерных характеристик ВАВС на разных стадиях помола (а) и микроструктура ВАВС при 11 час. помола (б)

Таким образом, разработана ВАВС, основные свойства которой целесообразно представлять отдельно для суспендированного состояния и затвердевшей отливки (таблица 1).

Таблица 1 – Свойства ВАВС и камня на основе ВАВС

Наименование свойств ВАВС	Значение	Наименование свойств камня на основе ВАВС	Значение
Остаток на сите № 0063, %	менее 1	Прочность на сжатие, МПа	5,05
Вязкость, Па·с	17–20	Прочность на изгиб, МПа	2,10
рН среды	8,0–9,0	Плотность, кг/м³	2100
Влажность, %	20–22	Удельная эффективность естественных радионуклидов, Бк/кг	60,8

Известно, что поливиниловый спирт (ПВС) является веществом-стабили-

затором, применяемым в ячеистых композитах, действие которого направлено на замедление процесса истечения жидкости из пен. В связи с этим проведено модифицирование раствором ПВС алюмосиликатной суспензии с целью его дальнейшего применения в технологии изготовления пенобетонных изделий на основе ВАВС. Реологические параметры модифицированных суспензий исследовались при концентрации раствора ПВС 0,3; 0,4 и 0,5 % от массы вяжущего по сухому веществу (рисунок 3). С целью сопоставления результатов в качестве контрольных образцов представлены системы ВАВС с различным водотвердым отношением, а именно $V/T = 0,34, 0,36$ и $0,37$.

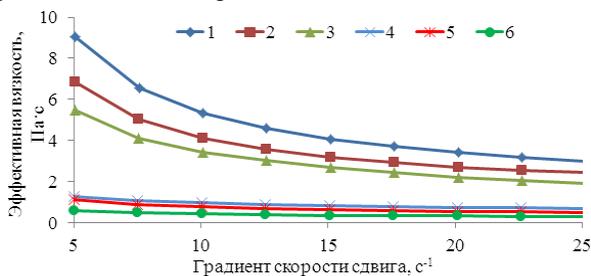


Рисунок 3 – Зависимость изменения вязкости ВАВС, модифицированной раствором ПВС, от градиента скорости сдвига:

- 1 – ВАВС+ПВС (0,3 %),
- 2 – ВАВС+ПВС (0,4 %),
- 3 – ВАВС+ПВС (0,5 %),
- 4 – ВАВС ($V/T=0,34$),
- 5 – ВАВС ($V/T=0,36$),
- 6 – ВАВС ($V/T=0,37$)

На основании выполненных исследований показана эффективность использования и предложен механизм взаимодействия ПВС с частицами вяжущей суспензии (рисунок 4). ПВС в растворе вместе с остатками винилацетата (до 11 %) в водной среде образует мицеллы, гидрофильные фрагменты которых обращены к вяжущей суспензии. За счет слабощелочной среды алюмосиликатного вяжущего можно предположить, что присоединение частиц с молекулами модификатора осуществляется посредством водородных связей через молекулы воды.

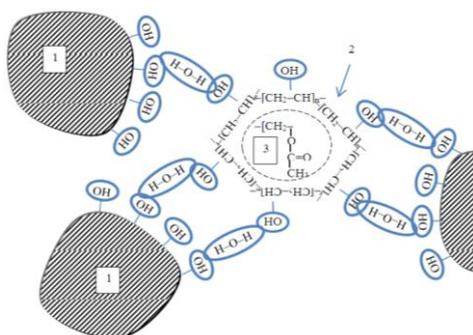


Рисунок 4 – Схема механизма взаимодействия молекул модификатора (ПВС) и частиц ВАВС: 1 – частица вяжущего, 2 – мицелла из макромолекул ПВС, 3 – остатки винилацетата

Таким образом, в системе «ПВС – ВАВС» снижение подвижности обусловлено формированием ассоциатов за счет связывания частиц вяжущего в виде объемных сетевых структур, создающих подобие набухающего в воде каркаса (рисунок 4). Поливиниловый спирт выполняет роль неионогенного регулятора размерности и стабильности этих формирующихся структур, определяющих и управляющих свойствами материала в целом. Предложенный механизм объясняет сохранение прочности ВАВС при введении поливи-

нилового спирта в малых концентрациях (0,3 %), но достаточных для формирования каркасных структур в суспензии.

Вопросы структурообразования ВАВС на основе гранодиорита в процессе твердения и формирования на этой основе прочностных свойств в настоящее время не изучены. В связи с этим методом количественного полнопрофильного РФА был определен минеральный состав кристаллических компонентов и содержание рентгеноаморфной фазы вяжущей суспензии на разных сроках твердения (3–7 суток). Качественный РФА показал, что исходная порода представлена минералами: α -кварцем, плагиоклазом, биотитом и роговой обманкой. Дополнительно в расчетную полнопрофильную процедуру РФА были введены структурные модели анатаза, являющегося внутренним эталоном, и корунда, представляющего собой продукт намола мелющих тел. Графическим представлением результатов количественного РФА вяжущего являются рентгенограммы, которые для проб ВАВС при различном времени твердения визуально мало отличаются. В связи с этим отображен расчет только образца суспензии в возрасте 7 суток (рисунок 5).

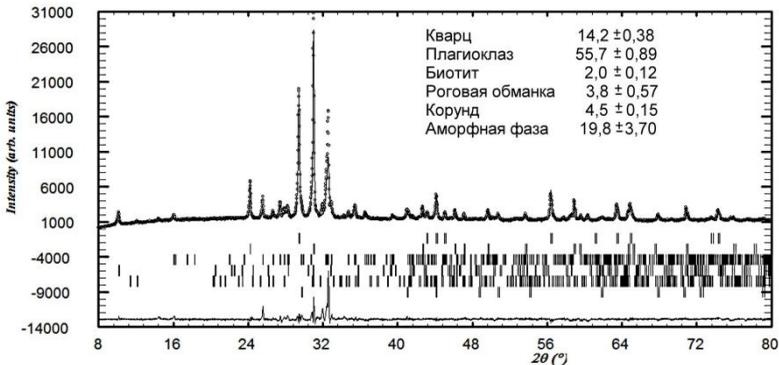


Рисунок 5 – Полнопрофильный расчет рентгенограммы камня на основе ВАВС на 7 сутки твердения

Установлено, что в процессе твердения вяжущей суспензии изменяется концентрация фаз (рисунок 6). Количество аморфной компоненты, состоящей из коллоидных растворов кремниевой и алюмокремниевой кислот, монотонно уменьшается. При этом концентрации кристаллических породообразующих компонентов (кварца и полевого шпата) возрастают, что позволяет выдвинуть предположение об избирательной эпитаксиальной кристаллизации кремниевой кислоты на частицах кварца как наиболее структурно соответствующей ей, а алюмокремниевой кислоты, с захватом из раствора ионов (или аквакомплексов) Na^+ и Ca^{+2} , – на частицах плагиоклаза.

Таким образом, этапы твердения ВАВС на основе гранодиорита можно представить в виде последовательности процессов (феноменологической модели): I – механохимическое растворение породообразующих минералов гра-

нодиорита (кварца и плагиоклаза) с образованием коллоидных растворов ортокремниевой и алюмокремниевой кислот; II – протекание поликонденсационных процессов ортокремниевой кислоты; III – избирательная эпитаксиальная кристаллизация кремниевой кислоты на частицах кварца, алюмокремниевой – на частицах плагиоклаза с захватом из раствора ионов Na^+ и Ca^+ . При этом, предположительно, формируются межчастичные связки (интерфейсы), которые способствуют образованию монолитного каркаса консолидированного вяжущего за счет образования кристаллизационных контактов между дисперсными частицами гранодиоритовой вяжущей суспензии.

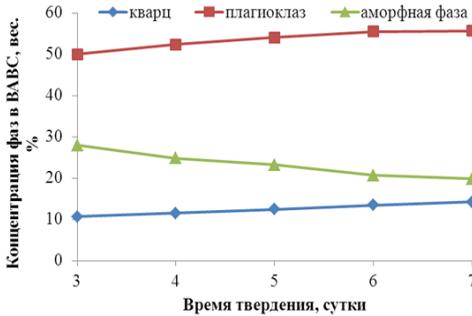


Рисунок 6 – Изменение концентраций основных фаз ВАВС в зависимости от времени твердения

В работе определялись удельная эффективная активность естественных радионуклидов ВАВС, которая составила 60,8 Бк/кг, что меньше допустимого значения 370 Бк/кг, и токсичность водных вытяжек минерального вяжущего методом фитотеста и биотестирования. При комплексном изучении токсичности материалов проведены исследования на живых организмах, принадле-

жащих к различным экологическим группам, поэтому в качестве тест-объектов были выбраны представители культурных растений – зерна овса и животных – ветвистоусых рачков рода дафний. На основании результатов токсичности обоснована экологическая безопасность ВАВС и биопозитивность материалов на ее основе.

Следующим этапом исследований являлась разработка пенобетона на основе ВАВС теплоизоляционного назначения, вопросы получения которого ранее не рассматривались. Проведен комплекс исследований: определение кратности, стойкости и плотности пен, полученных на пенообразователях различных типов; стойкости в поризованном растворе, коэффициентов стойкости по объему и синерезису; проведение натурных исследований пенных структур и визуальной оценки влияния на них модифицирующего раствора ПВС. С учетом указанных параметров осуществлялся подбор оптимального пенообразователя, которым оказался GreenFroth V на растительной основе, обладающий высокой кратностью (более 25) и однородной мелкой полиморфной пористой структурой полученной на его основе пены. Недостаточно высокая его стойкость нейтрализуется действием стабилизатора органической природы – раствором поливинилового спирта. Его введение способствует повышению стойкости сформированных пен, которые к тому же характеризуются более однородной пористой структурой. Процесс синерезиса

замедляется за счет наличия индукционного периода, что физически выражается в «задержке» водоотделения на первоначальном периоде. Таким образом, модифицирование системы раствором ПВС стабилизирует систему и формирует каркасную структуру смеси, повышая ее стабильность и стойкость, что и определяет целесообразность его применения при поризации растворов смесей на основе гранодиоритового ВАВС.

Определен рациональный способ получения пенобетона на основе бесцементного ВАВС, заключающийся в одновременном смешении всех компонентов. С его учетом проведены реологические исследования пенобетонных смесей, что позволило выявить следующее: повышение вязкости, вызванное модификацией, является незначительным, что не ведет к существенному изменению реотехнологических свойств готовых растворов масс. Следовательно, отсутствуют технологические сложности при транспортировании смесей к пунктам формирования.

Согласно физико-механическим характеристикам были определены рациональные составы образцов пенобетона, микроструктура которых рассматривалась и изучалась на макро- и микроуровнях. Общий вид микроструктуры исследуемого материала передает характер поровой системы, выраженной ячейками в большом размерном диапазоне от 150 мкм до 1 мм (рисунок 7). Полидисперсный характер распределения пор по размерам определяет более плотную межпоровую перегородку, что положительно влияет на характеристики готового материала в целом. Пористость определяется наличием пор преимущественно сферической формы с четкими границами между ними, слияния не наблюдается, что подтверждает положительное влияние модифицирующего компонента на процессы формирования структурообразования пенобетона.

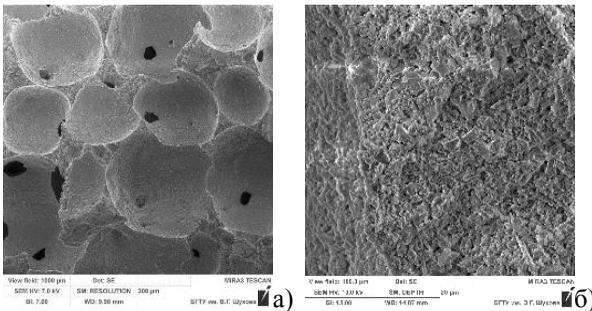


Рисунок 7 – Микроструктура пенобетона на основе ВАВС:
а – характер пор;
б – структура матрицы

Для разработки составов пенобетона использовалось математическое планирование эксперимента. В результате на основе бесцементной ВАВС получены пенобетоны теплоизоляционного назначения с характеристиками: плотностью – 419–524 кг/м³; пределом прочности при сжатии – 1,24–1,52 МПа; теплопроводностью – 0,08–0,085 Вт/(м·°С); паропроницаемостью – 0,21–0,23 мг/(м·ч·Па); сорбционной влажностью – 5,6–5,9 и 9,3–10,1 % (при

относительной влажности воздуха 75 и 97 % соответственно). При этом полученные изделия соответствуют требованиям ГОСТ 25485–89: маркам по плотности D400–D500, классу по прочности В1 (таблица 2).

Таблица 2 – Составы и основные характеристики пенобетона на основе высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии

№ п/п	Компоненты*				Характеристики						
	ВАС, кг	Пенообразоват., л	Раствор ПВС, л	Плотность, кг/м ³	Марка по плотности	Предел прочности при сжатии, МПа	Класс по прочности	Теплопроводность, (Вт/м·°С)	Паропроницаемость, мг/(м·ч·Па)	Сорбционная влажность, %	
										75	95
<i>Экспериментальные данные</i>											
1	390	6,3	23	419	D400	1,24	B1	0,08	0,23	5,6	9,3
2	468	7,9	28,7	524	D500	1,52	B1	0,085	0,21	5,9	10,1
<i>Показатели ГОСТ 25485–89</i>											
					D400		B 0,75 B 0,5	Не более 0,1	Не менее 0,23	8	12
					D500		B 1 B 0,75	Не более 0,12	Не менее 0,20	8	12

* расчет состава на 1 м³ пенобетона

Предложена неавтоклавная технология производства пенобетона на основе высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии, внедрение которой подразумевает введение в действующую линию по выпуску пенобетона участка по получению вяжущего.

Экономическая эффективность технологии производства пенобетона на основе ВАС при сравнении с пенобетоном на цементе выше на 20 %.

Апробация результатов в промышленных условиях осуществлена на предприятии ООО «Экостройматериалы» (Белгородская область) при производстве опытной партии пенобетонных блоков на основе ВАС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность получения высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии на основе гранодиоритов – полнокристаллических интрузивных пород кислого состава, и ее применения для пенобетонов неавтоклавного твердения.

Предложена феноменологическая модель структурообразования высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии на основе гранодиорита при твердении. Формирование прочного, плотного искусственного камня на основе предложенной вяжущей суспензии происходит в результате прохождения последовательных этапов: I – механохимическое растворение

породообразующих минералов гранодиорита (кварца и плагиоклаза) с образованием коллоидных растворов ортокремниевой и алюмокремниевой кислоты; II – протекание поликонденсационных процессов ортокремниевой кислоты; III – избирательная эпитаксиальная кристаллизация кремниевой кислоты на частицах кварца, алюмокремниевой – на частицах плагиоклаза с захватом из раствора ионов Na^+ и Ca^+ . При этом, предположительно, формируются межчастичные связки (интерфейсы), которые формируют монолитный каркас консолидированного вяжущего за счет образования кристаллизационных контактов между дисперсными частицами гранодиоритовой вяжущей суспензии.

Выявлена зависимость относительного изменения свободной поверхностной энергии высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии на основе гранодиорита от продолжительности механоактивации полнокристаллического сырья, которая имеет тенденцию к убыванию скорости роста и функциональную взаимосвязь с активностью вяжущего. Оценка энергетического состояния вяжущей суспензии позволила обосновать сокращение продолжительности технологического цикла помола сырья и вывить его наиболее эффективные временные параметры.

Установлен механизм влияния модифицирующего компонента в виде раствора поливинилового спирта на структурообразование пенобетонных композитов, полученных на основе высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии, который заключается в следующем. В системе «ПВС – ВАВС» формируются ассоциаты за счет связывания частиц вяжущей композиции, представленной на начальном этапе структурообразования водной суспензией, в виде объемных флокул, имеющих разветвленное строение на всех структурных уровнях, создающих подобие каркаса. Поливиниловый спирт исполняет роль неионогенного стабилизатора размерности этих формирующихся структур, определяющих и управляющих свойствами материала в целом.

Установлены закономерности влияния рецептурных факторов, а именно количества разработанной вяжущей суспензии и модифицирующего компонента, на физико-механические характеристики пенобетона неавтоклавного твердения, позволяющие провести многокритериальную оптимизацию и установить рациональные границы варьирования рецептурно-технологических факторов, дополняющие систему структурной методологии строительного материаловедения.

Согласно результатам определения удельной эффективной активности естественных радионуклидов и токсичности водных вытяжек минерального вяжущего методом фитотеста и биотестирования, обоснована экологическая безопасность ВАВС и биопозитивность материалов на ее основе.

Показано влияние поливинилового спирта на пенобетонные смеси, полученные на основе гранодиоритового ВАВС, которое заключается в стабили-

зации системы, повышении качества сформированных пен, замедлении процесса синерезиса за счет наличия индукционного периода, что физически выражается в «задержке» водоотделения на первоначальном периоде.

Получена вяжущая суспензия с характеристиками: вязкостью 17–20 Па·с, влажностью 20–22 %, pH 8–9. В затвердевшем состоянии ВАВС имеет плотность 2100 кг/м³, предел прочности при сжатии 5,05 МПа и при изгибе 2,1 МПа.

Разработаны составы пенобетона на основе бесцементной высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии теплоизоляционного назначения с: плотностью – 419–524 кг/м³; пределом прочности при сжатии – 1,24–1,52 МПа; теплопроводностью – 0,08–0,085 Вт/(м·°С); паропроницаемостью – 0,21–0,23 мг/(м·ч·Па); сорбционной влажностью – 5,6–5,9 и 9,3–10,1 % (при относительной влажности воздуха 75 и 97 % соответственно). При этом полученные изделия соответствуют требованиям ГОСТ 25485–89: маркам по плотности D400–D500, классу по прочности В1.

Предложена неавтоклавная технология производства пенобетона на основе высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии. Для внедрения результатов исследования были разработаны следующие нормативные документы: рекомендации по использованию высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии при производстве неавтоклавного пенобетона; стандарт организации СТО 02066339–032–2016 «Пенобетон на основе высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии. Технические условия»; технологический регламент на производство пенобетонных блоков на основе высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии. Внедрение результатов диссертации в учебно-методический процесс осуществляется при выполнении аудиторной и самостоятельной работы студентов, обучающихся по направлению бакалавриата и магистратуры «Строительство» в ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова».

Апробация технологии получения пенобетонных изделий на основе ВАВС осуществлена в полупромышленных условиях на площадке Опытного промышленного цеха наноструктурированных композиционных материалов БГТУ им. В.Г. Шухова и на предприятии ООО «Экостройматериалы» Белгородской области. Экономическая эффективность технологии производства пенобетона на основе ВАВС при сравнении с пенобетоном на цементе выше на 20 %.

Теоретические и экспериментальные результаты диссертационной работы могут быть **рекомендованы** для внедрения на предприятиях по производству пенобетонных изделий неавтоклавного твердения в различных регионах РФ, а также в учебный процесс при подготовке бакалавров и магистров по направлениям «Строительство» и «Химическая технология».

Перспективы дальнейших исследований могут быть направлены на

расширение сферы применения разработанной ВАВС в материалах различного функционального назначения, а также спектра сырьевой базы получения высококонцентрированных вяжущих суспензий за счет использования техногенного сырья алюмосиликатного состава.

**СПИСОК НАУЧНЫХ ТРУДОВ,
В КОТОРЫХ ИЗЛОЖЕНЫ ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ РАБОТЫ
В журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий,
рекомендованных ВАК**

1. *Нелюбова, В.В.* Особенности наноструктурированного вяжущего в зависимости от генезиса сырья / В.В. Нелюбова, **В.А. Кобзев**, М.Н. Сивальнева, И.И. Подгорный, Ю.В. Пальшина // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2015. – № 2. – С. 25–29 (ИФ – 0,553).

2. *Строкова, В.В.* Оценка активности наноструктурированных вяжущих термодинамическим методом / В.В. Строкова, А.М. Айзенштадт, М.Н. Сивальнева, **В.А. Кобзев**, В.В. Нелюбова // Строительные материалы. – 2015. – № 2. – С. 3–9 (ИФ – 0,759).

3. *Строкова, В.В.* Особенности механизма твердения наноструктурированного вяжущего / В.В. Строкова, М.Н. Сивальнева, И.В. Жерновский, **В.А. Кобзев**, В.В. Нелюбова // Строительные материалы. – 2016. – № 1–2. – С. 62–69 (ИФ – 0,759).

4. Кобзев, В.А. Высококонцентрированная алюмосиликатная вяжущая суспензия из гранодиорита / В.А. Кобзев, М.Н. Сивальнева, В.В. Нелюбова // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2018. – № 1. – С. 12–18 (ИФ – 0,432).

В изданиях, индексирующихся в базах Scopus и Web of Science

5. *Kapusta, M.N.* Kinetics of mechanical activation during the manufacturing process of nanostructured binders / M.N. Kapusta, **V.A. Kobzev**, V.V. Nelubova // Applied Mechanics and Materials. – Vol. 670 (2014). – P. 412–416.

<http://doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.670-671.412>

6. *Stroкова, V.V.* Phytotoxicity analysis of different compositions of nanostructured binder / V.V. Stroкова, V.V. Nelubova, M.N. Sivalneva, V.A. Kobzev // Key engineering materials. – 2017. – Vol. 761. – P. 189–192.

<http://doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.761.189>

В сборниках трудов конференций

7. *Капуста, М.Н.* Перспективность применения различных видов природного и техногенного сырья при получении наноструктурированного вяжущего / М.Н. Капуста, Д.Д. Нецвет, **В.А. Кобзев**, Е.Н. Чикилева // Современные проблемы строительства и жизнеобеспечения: безопасность, качество, энерго- и ресурсосбережение: сб. материалов III Всерос. науч.-практ. конф., Якутск, 3–4 марта 2014 г. – Киров: МЦНИП, 2014. – С. 274–278.

8. *Сивальнева, М.Н.* Об эффективности алюмосиликатных пород при получении наноструктурированных вяжущих / М.Н. Сивальнева, **В.А. Кобзев**, Н.В. Павленко, А.М. Айзенштадт // Инновационные материалы и технологии для строительства в экстремальных климатических условиях: мат. I Всерос.

науч.-техн. конф. с международным участием, г. Архангельск, 2–4 декабря 2014 г. – Архангельск: изд-во САФУ им. М.В. Ломоносова, 2014. – С. 156–161.

9. *Нецвет, Д.Д.* Особенности поризации ячеистобетонной смеси на основе различных типов вяжущих / Д.Д. Нецвет, **В.А. Кобзев** // Научные технологии и инновации: сб. докл. Междунар. науч.-практ. конф., посвященной 60-летию БГТУ им. В.Г. Шухова, Белгород, 9–10 окт. 2014 г. – Белгород: изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2014. – Ч. 3. – С. 182–186.

10. **Кобзев, В.А.** Алумосиликатные породы как сырье для наноструктурированного вяжущего // В.А. Кобзев, Н.В. Павленко, В.В. Нелюбова, А.А. Безродных // Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия: сб. материалов V Всерос. школы молодых ученых, Черногоровка, 24–25 октября 2014 г. – Черногоровка: ИПХФ РАН, 2014. – С. 61–62.

11. **Кобзев, В.А.** Особенности кинетики получения наноструктурированного вяжущего на основе сырья различного генезиса / В.А. Кобзев, Н.В. Павленко, М.Н. Сивальнева, М.А. Деречина // Современные строительные материалы, технологии и конструкции: материалы Междунар. науч.-практ. конф., посвященной 95-летию ФГБОУ ВПО «ГГНТУ им. ак. М.Д. Миллионщикова», Грозный, 24–26 марта 2015 г. – Грозный: ИПК «Грозненский рабочий», 2015. – Т. 2. – С. 64–69.

12. **Кобзев, В.А.** Влияние природы пенообразователей на его свойства / В.А. Кобзев, А.В. Сумин, В.В. Нелюбова, А.Л. Попов, В.А. Пуллат // Образование, наука, производство: сб. трудов Междунар. молодежного форума, Белгород, 20–22 октября 2015 г. – Белгород: изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2015. – С. 629–632.

13. **Кобзев, В.А.** Состав и свойства бесцементных вяжущих на основе силикатного сырья / В.А. Кобзев // Междунар. научн.-техн. конф. молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова, Белгород, 1–20 мая 2016 г. – Белгород: изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2016. – С. 1224–1229.

14. *Сивальнева, М.Н.* Структурные особенности высококонцентрированных алумосиликатных вяжущих систем / М.Н. Сивальнева, **В.А. Кобзев**, С.А. Еременко // Научные технологии и инновации (XXII научные чтения): сб. докл. Междунар. науч.-практ. конф., Белгород, 6–7 октября 2016 г. – Белгород: изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2016. – Ч. 3. – С. 359–362.

15. **Кобзев, В.А.** Влияние органических модификаторов на стабильность пенных систем / В.А. Кобзев, В.В. Нелюбова, А.А. Безродных // Ресурсоэнергетически эффективные технологии в строительном комплексе: сб. науч. трудов Междунар. науч.-практ. конф., Саратов. – Саратов: изд-во СГТУ, 2017. – С. 86–89.

16. *Strokova, V.V.* Nanostructured binders based on aluminosilicate raw materials / V.V. Strokova, V.V. Nelubova, M.N. Sivalneva, **V.A. Kobzev** // Non-traditional cement and concrete Proceedings of the International conference. – 2017. – P. 296–298.

17. *Сивальнева, М.Н.* Особенности активации полнокристаллического алюмосиликатного сырья как основы вяжущих суспензий / М.Н. Сивальнева, **В.А. Кобзев**, В.В. Нелюбова // Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия: сб. материалов и тезисов VIII Всероссийской школы молодых ученых, Черногловка, 2–3 ноября 2017 г. – Черногловка: ИПХФ РАН, 2017. – С. 92–94.

Прочие издания

18. *Кобзев, В.А.* Бесцементное вяжущее из гранодиорита и пенобетон на его основе: монография / В.А. Кобзев, В.В. Строкова, М.Н. Сивальнева. – Белгород: изд-во БГТУ, 2017 г. – 103 с.

Ноу-хау

19. Ноу-хау № 20170007 «Способ получения минерального высококонцентрированного вяжущего» / В.В. Строкова, **В.А. Кобзев**, М.Н. Сивальнева, В.В. Нелюбова; правообладатель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова». Дата регистр. 09.03.2017 г.

КОБЗЕВ ВАДИМ АЛЕКСЕЕВИЧ

**ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННАЯ АЛЮМОСИЛИКАТНАЯ
ВЯЖУЩАЯ СУСПЕНЗИЯ ИЗ ГРАНОДИОРИТА
И ПЕНОБЕТОН НА ЕЕ ОСНОВЕ**

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук