

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ им. В.Г. ШУХОВА»**

**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**

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

**Научный руководитель:  
доктор технических наук,  
профессор  
Строкова В.В.**



**Белгород 2018**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА</b> .....	12
1.1. Современные тенденции и особенности использования бесцементных вяжущих.....	13
1.2. Особенности состава и свойств высококонцентрированных и наноструктурированных вяжущих систем силикатного и алюмосиликатного составов.....	25
1.3. Методы повышения эффективности пенобетонов на основе бесцементных вяжущих.....	37
1.4. Добавки, используемые для модификации высококонцентрированного и наноструктурированного вяжущего при получении пенобетона.....	50
1.5. Выводы.....	56
<b>2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ</b> .....	57
2.1. Методы исследования и приборы.....	57
2.1.1. Исследования пенообразующих добавок.....	57
2.1.2. Исследования основных характеристик высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии и пенобетона на ее основе .....	59
2.2. Характеристики применяемых материалов .....	63
2.2.1. Сырье для получения высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии.....	63
2.2.2. Пенообразующие добавки.....	68
2.2.3. Модифицирующие добавки.....	71
2.3. Выводы.....	72
<b>3. СВОЙСТВА ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ ВЯЖУЩЕЙ СУСПЕНЗИИ НА ОСНОВЕ ГРАНОДИОРИТА КАК СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЯЧЕИСТЫХ КОМПОЗИТОВ</b> .....	73
3.1. Технологические особенности получения высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии...	73
3.2. Оценка энергетического состояния высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии на основе гранодиорита.....	77

3.3. Анализ характеристик высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии на различных этапах получения.....	87
3.3.1. Гранулометрический анализ высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии на различных этапах получения.....	88
3.3.2. Электрофоретическая активность высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии на основе гранодиорита.....	92
3.3.3. Микроструктурный анализ высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии на различных стадиях помола.....	93
3.4. Особенности модификации высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии как компонента для получения ячеистых материалов.....	98
3.4.1. Реологические характеристики высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии.....	99
3.4.2. Исследование модифицированной высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии .....	103
3.4.3. Прочностные характеристики модифицированной высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии .....	109
3.5. Механизм структурообразования высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии на основе гранодиорита.....	110
3.6. Оценка экологической безопасности высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии.....	117
3.7. Выводы.....	126
<b>4. ЯЧЕИСТЫЕ БЕТОНЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ ВЯЖУЩЕЙ СУСПЕНЗИИ.....</b>	<b>129</b>
4.1. Структурные особенности модифицированных пенных систем....	129
4.2. Реотехнологические характеристики пенобетонных смесей.....	139
4.3. Составы и физико-механические свойства пенобетона.....	143
4.4. Структурные особенности пенобетона .....	150
4.5. Выводы.....	154

<b>5. ТЕХНОЛОГИЯ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ПЕНОБЕ- ТОНА НА ОСНОВЕ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЛЮМО- СИЛИКАТНОЙ ВЯЖУЩЕЙ СУСПЕНЗИИ.....</b>	<b>156</b>
5.1. Технология производства пенобетона на основе ВАВС.....	156
5.2. Технико-экономическое обоснование эффективности производства пенобетона на основе высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии .....	161
5.3. Внедрение результатов исследований.....	166
5.4. Выводы.....	167
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>169</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>173</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ.....</b>	<b>192</b>
Приложение 1. Протокол исследования гранулометрического состава пробы ВАВС после 5 часов помола.....	193
Приложение 2. Протокол исследования гранулометрического состава пробы ВАВС после 8 часов помола.....	196
Приложение 3. Протокол исследования гранулометрического состава пробы ВАВС после 11 часов помола.....	199
Приложение 4. Протокол измерения $\xi$ -потенциала ВАВС после 8 часов помола.....	202
Приложение 5. Протокол измерения $\xi$ -потенциала ВАВС после 11 часов помола.....	203
Приложение 6. Протокол измерения удельной эффективной активности естественных радионуклидов.....	204
Приложение 7. Титульный лист рекомендаций по использованию высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии при производстве неавтоклавного пенобетона.....	205
Приложение 8. Титульный лист стандарта организации.....	206
Приложение 9. Титульный лист технологического регламента на производство пенобетонных блоков.....	207
Приложение 10. Акт выпуска опытной партии.....	208
Приложение 11. Справка о внедрении результатов в учебный процесс..	209

## ВВЕДЕНИЕ

**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 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 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, геополимерные 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 технологии производства 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  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^+$ . 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 изменения изобарно-изотермического потенциала затвердевшей высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии от степени механоактивации полнокристаллического сырья, которая имеет возрастающий характер 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 на структурообразование пенобетонных композиций, полученных на основе ВАВС, 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 флокулов, имеющих разветвленное строение на всех структурных уровнях, создающих подобие каркаса. Поливиниловый спирт исполняет роль неиногенного стабилизатора размерности этих формирующихся струк-

тур, определяющих и управляющих свойствами материала в целом.

Установлены закономерности влияния рецептурных факторов, а именно концентрации разработанной вяжущей суспензии и модифицирующего компонента, на физико-механические и эксплуатационные характеристики пенобетона неавтоклавного твердения, что позволяет направленно регулировать качественные показатели композита за счет варьирования рецептурно-технологическими параметрами, и расширить фундаментальные основы 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/м<sup>3</sup>; 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 Къельбле); изучение фазово-структурных изменений – методом рентгенофазового анализа; исследование микроструктурных особенностей – с помощью электронной микроскопии; оценка экологической безопасности вяжущего – по методике определения содержания естественных радионуклидов и выявления токсичности материалов по параметру фитотоксичности и биотестированию; 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;

– зависимость изменения изобарно-изотермического потенциала 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 на основе ВАВС теплоизоляционного назначения;

– технология производства пенобетона на основе ВАВС 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 «ГГНТУ 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-практической 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 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. Теоретические положения, результаты научно-исследовательской работы и промышленного внедрения используются в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров по направлению «Строительство».

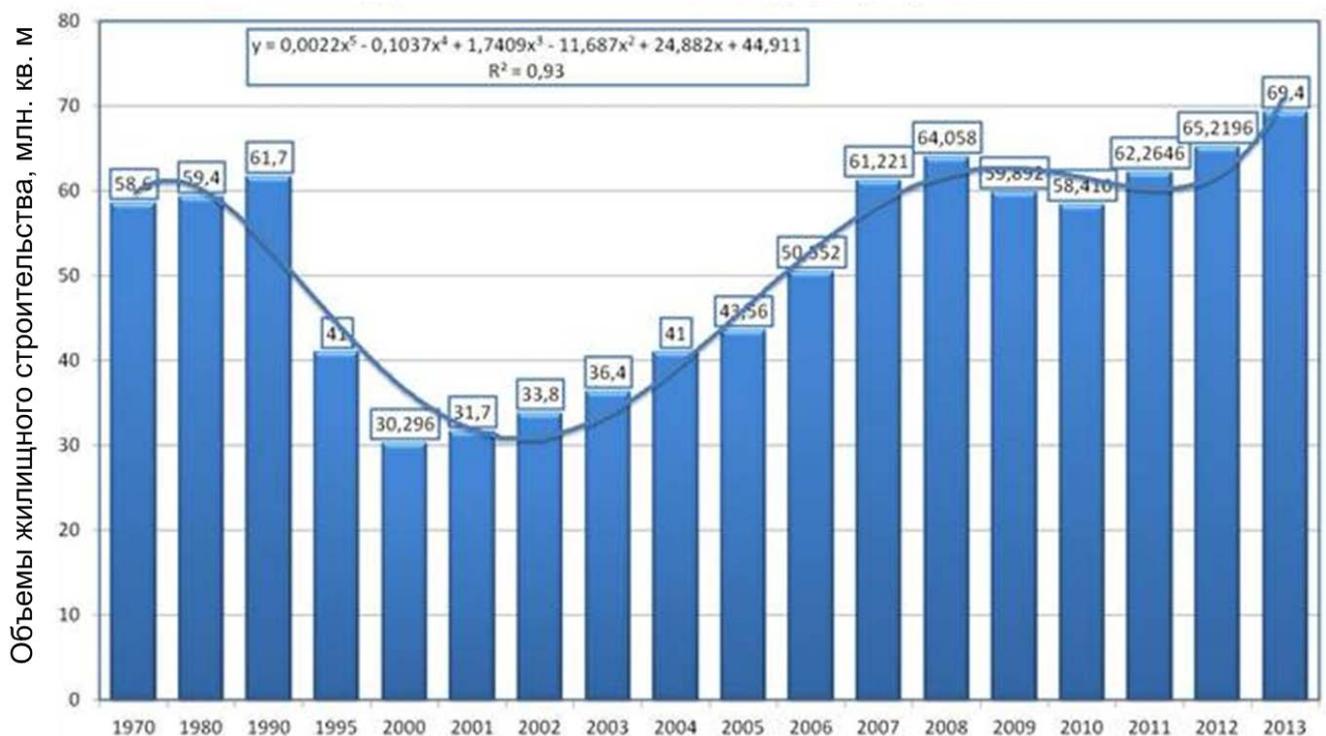
**Публикации.** Основные положения диссертационной работы представлены в 18 научных публикациях, в том числе в 4 статьях в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК; в 2 статьях в журналах, индексируемых базами данных Scopus и Web of science. На способ получения 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 (на 18 страницах).

## 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

Строительная отрасль в Российской Федерации на настоящее время характеризуется наиболее динамичным развитием. Если говорить о жилищном строительстве, то основные тенденции развития наблюдались в период с 1990 по 2013 годы (рисунок 1.1) [1]. Подобный эффект обусловлен принятием различных правительственных программ, так в 2010 г. была разработана и одобрена федерально-целевая программа «Жилище» (2011–2015 гг.), направленная на рост строительства жилья эконом-класса до 1,5 раз.



**Рисунок 1.1** – Динамика жилищного строительства в Российской Федерации за период 1970–2013 гг. [1]

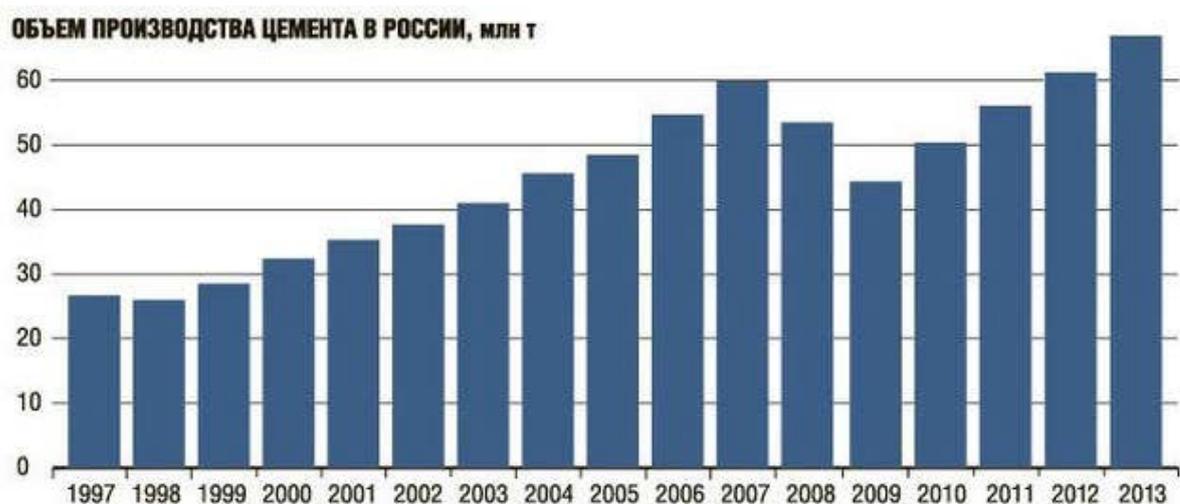
В последнее время, несмотря на сложное экономическое состояние в мире, по данным Федеральной службы государственной статистики общий рост жилищного строительства в России за 2015 год в некоторых регионах превысил показатели прошлого года [2].

В связи с этим для обеспечения строительных нужд увеличивается не только выпуск существующих строительных материалов, изделий и конструкций, но и

развивается научно-исследовательская деятельность, направленная на разработку новых или усовершенствование строительно-технических продуктов рынка. Особой популярностью пользуются уже зарекомендовавшие себя ячеистобетонные материалы различного функционального назначения, в том числе, теплоизоляционный и конструкционно-теплоизоляционный пенобетон неавтоклавного твердения. Широкая распространенность и востребованность данных материалов обусловлена простотой технологии производства, доступностью сырьевой базы, относительно невысокой себестоимостью и высокими технико-эксплуатационными и теплоизоляционными свойствами. Для расширения номенклатуры и областей применения изделий ячеистой структуры проводятся исследования по увеличению спектра альтернативных видов вяжущих веществ для их производства.

### **1.1. Современные тенденции и особенности использования бесцементных вяжущих**

Одним из самых распространенных видов минеральных вяжущих веществ является цемент, темпы производства которого в последние годы значительно увеличиваются (рисунок 1.2).



**Рисунок 1.2** – Объем производства цемента в России за период 1997–2013 г.г. [Источник: СМPro, Союзцемент]

Широкий спрос на данный материал обусловлен различными факторами: возможностью получения материалов различного функционального назначения с высокими прочностными характеристиками и долговечностью, достаточной изученностью, длительным сроком использования, строгой регламентированностью технологического процесса производства цемента и его основных характеристик нормативными документами и государственными стандартами. В целом данные аспекты являются базисными факторами, определяющими популярность цемента и его разновидностей, широкое распространение и доверие у потребителей.

Но, несмотря на вышеперечисленные преимущества, цемент имеет ряд недостатков. В первую очередь, это высокая стоимость цемента и материалов на его основе, обусловленная, в отдельных случаях, монополизмом производителей, в других – отсутствием предприятий по выпуску цементной продукции в некоторых регионах РФ (Республика Саха (Якутия), Камчатская и Магаданская области, Корякский, Чукотский, Ненецкий автономные округа значительная часть территории Красноярского края), обусловленным недостатком сырьевой базы, и трудностями доставки цемента, что приводит к снижению темпов строительства в этих регионах. Производство цементных вяжущих веществ также характеризуется высокими энерго- и трудоемкостью технологических процессов, которые включают добычу сырья, его измельчение, обжиг, смешение. Цементное производство оказывает негативное влияние на экологию и здоровье людей за счет значительных выбросов окисей углерода, серы, азота, опасных органических веществ.

В связи с этим, актуальным является разработка и применение альтернативных видов вяжущих. Таким образом, современные тенденции и особенности использования бесцементных вяжущих продиктованы экологическими и технико-экономическими условиями развития промышленности строительных материалов и строительной отрасли. Актуальность, возможность повышения эффективности существующих и разработки новых видов бесцементных вяжущих обоснованы решением современных проблем согласно следующим аспектам: экологическим, геополитическим, геолого-географическим, технико-экономическим (рисунок 1.3).



**Рисунок 1.3** – Аспекты современных проблем, решаемых применением бесцементных вяжущих

*Экологический* аспект применения бесцементных вяжущих складывается за счет экологической безопасности технологии получения, снижения выбросов в экосферу, отсутствия токсичных компонентов, а также ресурсосбережения и замены природного сырья на техногенное, утилизации промышленных отходов и локализации их скоплений.

*Геополитический* аспект связан с расширением спектра и объемов отечественной продукции путем импортозамещения как самой продукции, так и технологий. Появляется возможность открытия производств, ориентированных на местную сырьевую базу, на малоосвоенных и экономически малоразвитых регионах России и стран ближнего зарубежья. С данным аспектом тесно связан *геолого-географический*, ориентированный на ограничение привязки производств строительных материалов к месторождению природного сырья или предприятиям

крупнотоннажного производства. Расширение спектра вяжущих веществ и материалов на их основе также может быть основано на доступности, широкой распространенности и невысокой стоимости ресурсной базы.

*Технико-экономический* аспект заключается в создании безотходных производств, снижении энергоемкости и трудоемкости за счет ограничения высокотемпературной обработки и долгосрочных технологических операций. Возможность повышения эффективности при разработке новых бесцементных вяжущих и совершенствовании имеющихся позволит улучшить технико-эксплуатационные характеристики продукции, снизить материалоемкость производств. Данные факторы являются стимулирующим рычагом развития экономики. Открытие новых производственных площадей и развитие торговых отношений решает проблемы трудоустройства и благосостояния населения и имеет важное общественно-социальное значение.

Бесцементные вяжущие представлены различными классами сырьевых материалов, на основе которых их получают. Традиционными считаются глины, гипсовые, известковые, магнезиальные вяжущие, история которых тесно связана с историей развития цивилизации при получении строительных растворов и возведении зданий и культовых сооружений [3]. В XX веке начинают активно развиваться другие минеральные и органические вяжущие, перспективными из которых являются гипсовые вяжущие нового поколения (например, композиционные гипсовые вяжущие), шлаковые и зольные вяжущие, полимерные, вяжущие автоклавного твердения с использованием разнообразного техногенного сырья и промышленных отходов и другие.

Ввиду расширения круга вяжущих материалов, охватывающих разнообразные по своим химическим свойствам соединения, А.А. Пащенко предложил разделить их на три группы: гидратационные, коагуляционные, поликонденсационные (полимеризационные). При этом в качестве основного критерия при определении вяжущих к той или иной группе рассматривается характер процессов, протекающих при их твердении (таблица 1.1) [4].

Данные группы вяжущих отличаются по свойствам, составу, типу химической связи, а также по процессам структурообразования и твердения. К I группе относятся традиционные вяжущие материалы, процессы твердения которых начинают происходить после смешения с водой. Для них характерны реакции гидратации и гидролитической диссоциации. Группу II представляют вяжущие, относящиеся к типичным коллоидным системам и твердеющим за счет коагуляционного структурообразования. К III группе относятся вяжущие, процессы твердения которых основаны на реакциях полимеризации и поликонденсации.

На основе представленной классификации с учетом современных тенденций можно предложить следующую классификацию бесцементных вяжущих по условиям твердения и химической принадлежности (рисунок 1.4).

Представители I-ой группы давно известны и достаточно хорошо изучены [5–10], в связи с этим в данной работе подробно рассматриваться не будут. Но хотелось бы отдельно обратиться к шлакощелочным вяжущим материалам, в виду того, что они предполагают использование отходов металлургической и топливной промышленности. Предпосылки применения шлаковых отходов были заложены в трудах Р. Фере [11], П.П. Будникова, И.Л. Значкова-Яворского [12], К. Кюле [13] и т.д., которые использовали соединения щелочных металлов в сочетании со шлаками и портландцементом в небольших количествах в качестве добавок-активизаторов. В работах ученых Рахимбаева Ш.М [14, 15], Лугининой И.Г [16, 17], Калашникова В.И. [18] рассматривались возможности использования при производстве вяжущих материалов попутно добываемых отходов горнообработывающей промышленности, доменных гранулированных шлаков, а также золошлаковых отходов топливной промышленности. Большой вклад в развитие теоретических знаний о бесцементных вяжущих, в частности шлакощелочных вяжущих, внесен профессором В.Д. Глуховским, который разработал алюмосиликатное вяжущее (грунтоцемент), данное направление развивается и в настоящее время его научной школой [19, 20].

Таблица 1.1 – Классификация вяжущих веществ [4]

<b>I группа</b> <i>гидратационные вяжущие</i>		<b>II группа</b> <i>коагуляционные вяжущие</i>		<b>III группа</b> <i>поликонденсационные (полимеризационные) вяжущие</i>		
<b>воздушные</b>	<b>гидравлические</b>	<b>неорганические</b>	<b>органические</b>	<b>неорганические</b>	<b>органические</b>	<b>элементоорганические</b>
гипсовые вяжущие	гидравлическая известь	глина	битум	растворимое стекло и вяжущие на его основе	фенолформальдегидные	кремнийорганические смолы
воздушная известь	романцемент		дегти		фурановые	гидролизы этилсилката
	портландцемент			серный цемент	полиэфирные	глеттглицериновый цемент
магнезиальные вяжущие	пуццолановый цемент			фосфатные цементы	эпоксидные	
	шлаковые вяжущие					
	глиноземистый цемент					
	расширяющийся цемент					
	автоклавные вяжущие					

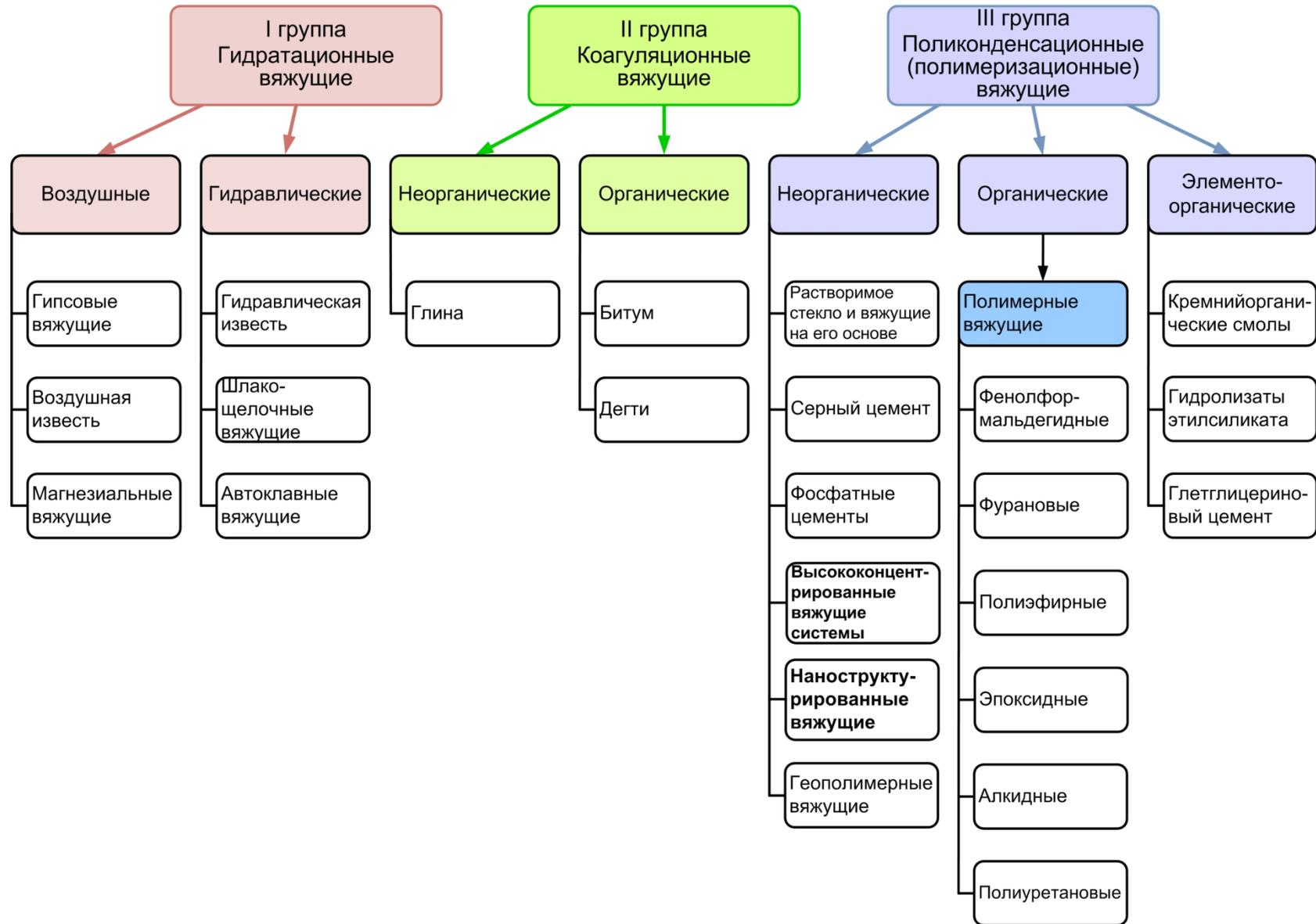


Рисунок 1.4. Классификация бесцементных вяжущих

Шлакощелочные вяжущие, основными компонентами которого являются молотые гранулированные шлаки и щелочной компонент, характеризуются низкими затратами теплоты и электроэнергии на их производство. При этом они обладают высокими технико-эксплуатационными характеристиками (прочность на сжатие до 65–80 МПа). Данные типы вяжущих нашли применение в гидротехническом, дорожном, шахтном, сельскохозяйственном строительстве, а также строительстве промышленных, общественных и жилых зданий и сооружений [21–23].

Вяжущие автоклавного твердения представлены бесклинкерными (известково-кремнеземистые, известково-нефелиновые, силикатно-гидрогранатные, шлаковые), а также смешанными на основе портландцемента (песчанистый портландцемент, портландцемент с алюмосиликатными микронаполнителями). Большой вклад в изучение данного класса материалов внес П.И. Боженков [24, 25] и его ученики.

Группа II представлена в основном вяжущими природного происхождения, схватывание и твердение которых происходит за счет процесса коагуляции, т.е. слипания коллоидных частиц, из которых они состоят в исходном пластическом состоянии. Данные вещества также хорошо изучены и освещены в работах [26, 27].

К III группе неорганического состава относятся жидкое стекло и вяжущие на его основе, серные и фосфатные цементы [4], высококонцентрированные вяжущие системы, наноструктурированные вяжущие, геополлимерные вяжущие. Завершающие данный список представители являются относительно новыми и находятся на стадии глубокой проработки и изучения.

Начиная с 70-х гг. XX столетия активно развивается направление, основанное на получении эффективных материалов на основе высококонцентрированных вяжущих суспензий (ВКВС), разработанных проф. Ю.Е. Пивинским [28–30]. Технология их получения основана на измельчении природных или техногенных кремнеземистых, алюмосиликатных или других материалов в мокрой среде при температурах 60–80 °С в оптимальной области значений pH, позволяющей осуществлять процесс в условиях предельной концентрации, т.е. макси-

мальном разжижении, и последующей стабилизации суспензии по реологическому принципу – механическим гравитационным перемешиванием. Отверждение данных вяжущих осуществляется вследствие удаления части дисперсионной среды (жидкости) суспензии, что количественно выражается коэффициентом усадки суспензии при формовании. Основное применение ВКВС и материалов на их основе ориентировано на безобжиговую керамику и огнеупорные бетоны. Для расширения номенклатуры изделий высококонцентрированные вяжущие системы прошли определенные стадии развития и представляют эволюционный ряд бесцементных вяжущих на основе кремнеземсодержащего и алюмосиликатного сырья: ВКВС, смешанные ВКВС, пластифицированные ВКВС, модифицированные ВКВС, наноструктурированные вяжущие [31].

Изначально технология получения ВКВС заключалась в одностадийном полове кварцевого компонента в условиях предельной концентрации твердой фазы, повышенной температуры и стабилизации системы. При этих условиях достигается как полидисперсный зерновой состав, так и низкое содержание связанной жидкости, что является определяющим в отношении плотности (пористости), прочности и усадки вяжущего. С целью увеличения времени эксплуатации вяжущего за счет оптимизации исходного химико-минералогического состава системы были разработаны смешанные ВКВС – системы из отдельных компонентов алюмосиликатного состава с заранее изученными свойствами. При введении в ВКВС глинистой составляющей в качестве пластифицирующей добавки впервые появилась возможность повысить седиментационную устойчивость ВКВС, изменить реологический тип системы, но оставалась проблема низкой подвижности и водостойкости вяжущего [32, 33]. Разработка комплексной органоминеральной добавки учеными БГТУ им. В.Г. Шухова [34, 35] позволила модифицировать ВКВС на основе кварцевого песка с целью увеличения подвижности вяжущего и расширения спектра его практического применения. Для достижения высокой седиментационной устойчивости при минимальной вязкости и реализации возможности управления структурой вяжущего на микро- и наноуровне, была проведена

пространственная оптимизация структуры матричной фазы. Данный тип вяжущего получил название «Наноструктурированное вяжущее» (НВ) [31, 36].

Согласно предложенной формулировке [31] наноструктурированными являются вяжущие, содержащие прото- и/или сингенетические наносистемы, приводящие к формированию эпигенетических наносистем, обеспечивающих прочностные свойства материала в твердом состоянии.

Специфика технологии наноструктурированных бесклинкерных вяжущих негидратационного типа твердения позволяет использовать в качестве основного сырьевого компонента широкий спектр кремнеземсодержащих пород силикатного и алюмосиликатного состава различных генетических типов, что дает возможность адаптировать технологию получения вяжущего к различным регионам в зависимости от наличия месторождений кремнеземного сырья того или иного генетического типа. Сегодня учеными БГТУ им. В.Г. Шухова разработаны и успешно апробированы технологии получения НВ на основе кварцевого песка, перлита, гранита и предложены составы строительных композитов на их основе [31, 37–39]. Согласно классическим представлениям данное вяжущее относится к полимеризационно-поликонденсационному типу твердения [30, 40], однако в работе [41] уточнен механизм твердения НВ на основе кварца, который представляет собой последовательное прохождение стадий полимеризации, поликонденсации и кристаллизации. Последний процесс сопровождается переходом коллоидной составляющей (кремниевой кислоты) по механизму автоэпитаксиального роста в кварц второй генерации.

Проведен комплекс научных исследований в области применения НВ в качестве модифицирующей добавки и активного вяжущего компонента при получении материалов автоклавного твердения [41–43], композиционных вяжущих на основе цемента [44], композиционных гипсовых вяжущих [45], ячеистых материалов неавтоклавного твердения [46–50].

Основными достоинствами НВ являются низкая себестоимость, обусловленная доступностью и широчайшим распространением минерального сырья и, как следствие, минимальными транспортными расходами, отсутствием энергоза-

трат на высокотемпературную обработку сырья при его производстве и неограниченным сроком хранения в герметичных условиях. Высокая технологичность связана с уникальными свойствами вяжущего при низком водосодержании и высокой естественной подвижности.

Еще одним видом перспективных бесцементных вяжущих являются геополимерные вяжущие. История их разработки связана с французским ученым Дж. Давидовичем, который совместно с американскими учеными [51, 52] на основании детального анализа минерального состава микро- и макроструктуры древних цементов и бетонов, использованных при строительстве древнеегипетских сооружений, предложил вяжущее под названием «геополимер». В своих исследованиях ученые зачастую использовали смесь каолина и кремнезема в качестве алюмосиликатного компонента с оксидами кальция, магния и соды. В Институте геополимеров (Франция) на основе различных природных алюмосиликатных образований – гранита, сиенита, каолинита, а также различных промышленных отходов были получены материалы, обладающие уникальными свойствами [53, 54]. Также известна разработка фторосодержащего неорганического полимера, обладающего высокими показателями термостойкости [55].

Учеными БГТУ им. В.Г. Шухова [56–60] предложен принцип проектирования геополимерных вяжущих на основе низкокальциевых зол-уноса ТЭС, заключающийся в учете химико-минеральных и морфоструктурных факторов при определении реакционной активности алюмосиликатной компоненты в условиях щелочной активации [56, 57]. Выявлены особенности структурообразования при твердении геополимерного вяжущего на основе зол-уноса, заключающиеся в образовании в среде щелочного активатора алюмосиликатного геля, формировании нано- и микроразмерных глобулярных структур, состоящих преимущественно из наноразмерных цеолитных фаз, заполняющих промежутки между непрореагировавшими со щелочью частицами золы-уноса [58, 59]. Установлена зависимость реологических характеристик в системе «зола-уноса – щелочной активатор – вода» от морфологии, гранулометрии, удельной поверхности алюмосиликатного компонента и количества щелочного активатора [57]. В настоящее время продол-

жается развитие данного научного направления, и проводятся работы по проектированию составов и технологии получения строительных материалов различного функционала на основе данного типа вяжущего.

К поликонденсационным вяжущим органической природы относятся полимерные вяжущие, которые можно представить основными следующими видами: фенолформальдегидными, фурановыми, полиэфирными, эпоксидными, алкидными, полиуретановыми. Данные вяжущие чаще всего используются в качестве связующего при получении строительных материалов различного назначения [61–63]. Отличительная особенность таких материалов заключается в том, что в качестве вяжущего в них выступает водное полимерное связующее. Это позволяет, с одной стороны, избежать использования дефицитного сырья, а, с другой – получить материалы, обладающие высокими эксплуатационными свойствами.

Элементоорганические вяжущие представлены кремнийорганическими смолами, гидролизатами этилсиликатов. Цепи молекул данных соединений построены подобно цепям молекул неорганических силикатов из чередующихся атомов кремния, кислорода и металлов, а остальные валентности атомов кремния замещены полностью или частично органическими радикалами [4]. В основном, элементоорганические материалы используются в качестве масел, смазок, гидрофобизаторов, лаков, клеев, каучука и термореактивных смол.

Рассмотренная классификация (рисунок 1.4) основана на ранее принятой классификации А.А. Пашенко, но в связи с развитием промышленности строительных материалов и научных изысканий она дополнена новыми типами вяжущих веществ. Принадлежность многих вяжущих к тем или иным группам/видам с учетом современных условий могут быть изменены и расширены за счет использования различных компонентов: наполнителей, добавок, наноструктурных элементов и т.д., а также за счет возможностей современного аппаратно-технологического комплекса. В связи с многообразием продукции вяжущие не дробились на подгруппы.

Таким образом, бесцементные вяжущие способны не только частично или полностью заменить традиционно применяемые вяжущие вещества в широком

диапазоне классов строительных материалов, но и могут способствовать утилизации техногенных отходов, проблема использования которых характерна для всех промышленно развитых регионов. Наибольший интерес, в особенности при разработке пенобетонных материалов, представляют собой перспективные высококонцентрированные и наноструктурированные вяжущие на основе силикатного и алюмосиликатного сырья.

## **1.2 Особенности состава и свойств высококонцентрированных и наноструктурированных вяжущих систем силикатного и алюмосиликатного составов**

Формирование эффективных композитов во многом определяется возможностью контроля и управления структурообразованием на различных уровнях. Известно, что присутствие в системе небольшого количества нанодисперсных частиц оказывает благоприятное воздействие. Примером таких систем являются высококонцентрированные вяжущие суспензии. Основополагающие положения ВКВС первоначально разрабатывались применительно к технологии кварцевой керамике. В зависимости от фактора химической природы твердой фазы ВКВС классифицируются следующим образом (таблица 1.2):

- группа I (кислые ВКВС);
- группа II (кислотно-амфотерные ВКВС);
- группа III (амфотерные ВКВС);
- группа IV (основные ВКВС) [64].

Свойства ВКВС определяются двумя основными факторами, зависящими от химического состава твердой фазы и технологии получения. На технологию значительное влияние оказывает тип футеровки и мелющих тел шаровой мельницы. При этом природа твердой фазы имеет определяющее значение при выборе технологических условий получения ВКВС. Это находится в соответствии с правилом «соразмерности» интенсивности взаимодействия фаз в процессе получения систем и их технологии.

Таблица 1.2 – Характеристика классификационных групп ВКВС

Показатели	ВКВС на основе материалов			
	кислых (I)	кислотно-амфотерные (II)	амфотерные (III)	основных (IV)
Основные исходные материалы	Кремнеземистые материалы ( $\text{SiO}_2 > 80\%$ )	Материалы систем $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ и др.	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$	$\text{MgO}$ , $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$
Ионный потенциал (ИП)	8,5–10	6–8,5	4–6	2–4
Объемная доля химически связанной жидкости $W_x$ , %	0,2–0,6	0,8–1,2	1,5–8	10–20
Тип вяжущих	Керамические безгидратные	Керамические безгидратные	Промежуточные	Гидратные
Характер реологического поведения	Ньютоновский, дилатантный, тиксотропно-дилатантный	Дилатантный, тиксотропно-дилатантный	Тиксотропный, редко – тиксотропно-дилатантный	Значительная пластичность, сильно выраженный тиксотропный
Условия получения	Одностадийный процесс мокрого измельчения при повышенной температуре в щелочной области с достаточной стабилизацией перемешиванием		Мокрый до-мол или суспендирование	Кратковременное суспендирование порошков
Объемная доля твердой фазы $C_v$	0,60–0,80	0,60–0,75	0,45–0,60	0,30–0,60
Усадка вяжущего при сушке, %	0,05–0,4	0,2–0,8	0,5–1,5	1,0–5,0
Пористость отливки в высушенном состоянии, %	9–14	15–22	25–45	30–50
Прочность, МПа: после сушки	2–12	2–5	1–15	1–25
после упрочнения по УХАКС-механизму <sup>1</sup>	40–75	30–80	10–30	–
Предельная температура службы материалов на основе ВКВС, °С	1600–1700	1600–1900	1600–2000	1700–2000

<sup>1</sup> Упрочнение химическим активированием контактных связей (УХАКС) – механизм упрочнения, выраженные в орошении или выдержки в щелочном растворе.

При получении ВКВС I и II групп для достижения максимальных вяжущих свойств целесообразны активирующие технологические процессы, выраженные в мокром измельчении при повышенных температурах и в щелочной среде, что приводит к активации растворения. Остальные группы ВКВС лучшие свойства достигаются при кратковременном суспендировании в кислой среде [64].

Основные характеристики отвержденных отливок высококонцентрированных вяжущих систем в зависимости от сырья, технологии получения и условий обработки представлены пористостью 8,5–12 %, прочностью на изгиб 3–7,5 МПа, на сжатие 50–90 МПа. За счет образования в процессе помола кремнекислоты, обладающей связующими свойствами, улучшаются реотехнологические свойства и технико-эксплуатационных свойств материалов на их основе [32].

В виду того, что в процессе помола ВКВС происходит образование коллоидного компонента, в системе выделяют два уровня дисперсности: I – частицы твердой фазы размером от 0,2–0,5 до 30–100 мкм (максимальный размер), представляющие собой микронаполнитель с активированной поверхностью; II – частицы размером менее 0,2–0,5 мкм (коллоидный компонент). Ультрадисперсная составляющая оказывает влияние на процесс структурирования вяжущей системы в различные этапы твердения и формирования внутреннего массива.

По характеристикам и технологическим параметрам сходными с ВКВС чертами обладает наноструктурированное вяжущее. В настоящее время известно, что наноструктурированные вяжущие силикатного и алюмосиликатного состава получают на основе сырья различной топогенетической принадлежности, а именно аморфного и кристаллического строения. Выбор сырьевой базы обусловлен необходимостью присутствия нанодисперсных и/либо наноструктурированных фаз в конечном продукте – вяжущем. Минеральные образования могут быть представлены как изолированными частицами, так и консолидированными в кристаллическую матрицу агрегатами. При этом наличие наноразмерной составляющей в системе может быть достигнуто двумя путями:

– введением её «извне» на определенных этапах формирования композиционного материала;

– генерацией в результате сингенетических процессов формирования структуры материалов [31, 32, 65, 66].

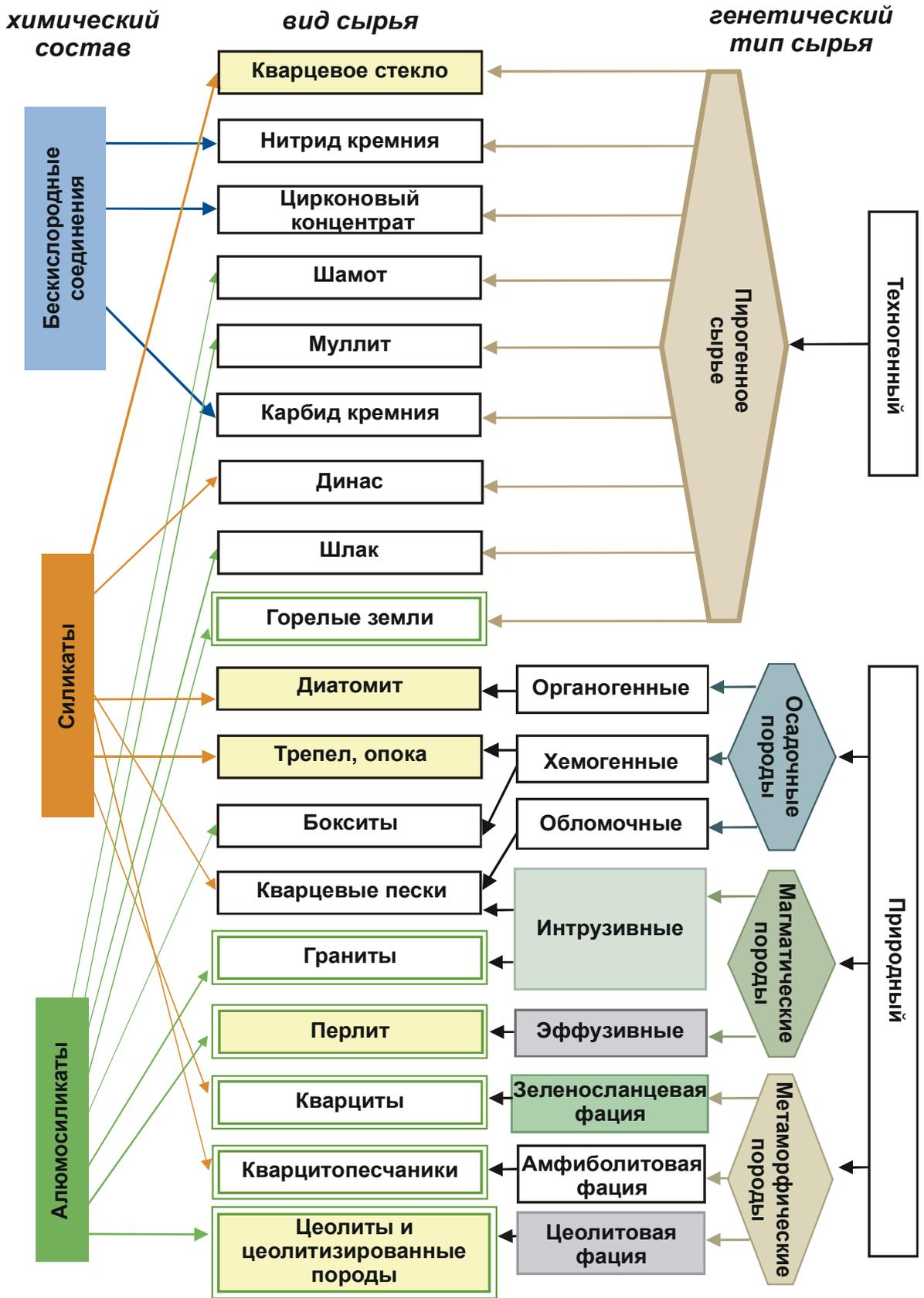
В соответствии со вторым способом осуществляется получение наноструктурированных вяжущих различного состава, так как технология их производства основывается на процессах механохимического синтеза, при котором происходит формирование нанодисперсной компоненты, обеспечивающей впоследствии возникновение прочностных характеристик материалов на их основе. Формирование наноструктурированного компонента в процессе механоактивации, помимо всего прочего, параллельно решает еще одну важную технологическую задачу – равномерного распределения ультрадисперсного компонента в объеме вяжущего, чего достаточно сложно добиться при введении нанодисперсного компонента, при условии малых концентраций, в систему вяжущего «извне».

Таким образом, эффективность процесса механоактивационного воздействия на сырьевые материалы достигается при условии учета особенностей и генезиса сырья.

В работе [48] представлена классификация сырья природного и техногенного происхождения, являющегося перспективным для получения высококонцентрированных и наноструктурированных вяжущих негидратационного типа твердения (рисунок 1.5). В основе схемы лежит распределение сырьевых материалов в зависимости от генетической принадлежности породы, её химического состава и агрегатного состояния.

Исходя из представленной классификации, можно считать, что наиболее распространенным сырьем для получения НВ являются магматогенные породы эффузивного и интрузивного типов.

Традиционным, с точки зрения бóльшей изученности и более широкой области использования, минеральным сырьем для получения наноструктурированного вяжущего является кварцевый песок – продукт процессов выветривания кислых магматогенно-интрузивных пород кластической (мелкозернистой) структуры.



**Рисунок 1.5** – Классификация сырья, используемого для получения высококонцентрированных и наноструктурированных вяжущих [48]

Данный вид материалов представляет собой кремнеземсодержащее сырье весьма выдержанного фазового и химического состава. НВ на основе кварца достаточно активно применяется в виде основного вяжущего компонента при получении пенобетонных композитов [46, 47], в виде модификатора различных систем и функциональных строительных материалов [41, 42], в виде композиционного вяжущего [44, 45].

Для получения НВ на основе кварца к сырью предъявляются требования: содержание  $\text{SiO}_2$  – не менее 60 %, ограничение по содержанию  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – не более 3 %; содержание глинистых – не более 2 % [47]. Для достижения необходимых свойств обязательной является модификация системы комплексом добавок пластифицирующего и модифицирующего назначения. Технологический процесс получения данного вида вяжущего осуществляется постадийным помолом сырья по мокрому способу в шаровой мельнице, облицованной уралитовой футеровкой, и сопровождается выделением тепла. В зависимости от геометрических параметров и технологической мощности оборудования длительность механической диспергации может варьироваться от 10 до 20 часов.

Весь цикл помола контролируется, путем определения следующих параметров: остаток на сите № 0063, рН, температура, плотность. Остаток на сите должен быть не более 1 % от массы пробы. При этом постепенно увеличивается температура (не более 50 °С), а водородный показатель рН имеет незначительные изменения, колеблющиеся в одну и другую сторону, но близок к нейтральному значению.

Дополнительной технологической операцией при получении НВ на основе кварца является введение разжижающих добавок и катализаторов растворения. Чаще для этих целей используется натриевое жидкое стекло. На заключительном этапе помола производится комплексная модификация вяжущей суспензии, которая осуществляется путем введения в систему составляющих: пластифицирующей добавки (глина марка ЛТ-1 с влажностью 33 %) в количестве 1,5–5 % и модифицирующей – комплексного дефлокулянта (триполифосфат натрия и суперпластификатор СБ-5) в количестве 0,02–0,1 % от массы вяжущего по сухому веще-

ству. Механизм комплексного дефлокулянта основан на двустороннем воздействии: электростатическом и адсорбционно-сольватном. Это приводит к разжижению системы, что вызвано формированием двойного электрического слоя (ДЭС) и увеличением значения электрокинетического потенциала. Действие органической добавки СБ-5 характеризуется адсорбцией на поверхности частиц и гидрофилизацией за счет наличия в них полярных групп. Это обусловлено снижением поверхностного натяжения на границе раздела фаз, и как следствие, приводит к пептизации частиц [31]. Пластификация при введении глинистой составляющей, служащей в качестве минеральной связки, приводит к регулированию текучести и реологических характеристик системы с переходом дилатантного типа течения в тиксотропный.

На наноструктурированное вяжущее силикатного состава разработан стандарт организации [67], в котором представлены основные нормативные требования к данному виду продукции. Одной из основных характеристик НВ является значительная дисперсность частиц с фракционным размером менее 5 мкм и их содержанием около 20–50 %.

Однако сырьем для получения НВ могут также служить алюмосиликатные породы, содержание кварца в которых составляет не менее 40 %. В частности, одним из наиболее распространенных алюмосиликатных природных материалов аморфизованной структуры является перлит, а полнокристаллической – гранит [39, 68].

Перлит представляет собой кислую эффузивную горную породу и характеризуется стекловатой структурой. Данный природный материал достаточно широко применяется в промышленности строительных материалов.

В работе [48, 69] доказана возможность применения перлита Мухор-Талинского месторождения для получения наноструктурированного вяжущего и пенобетона на его основе. Получение НВ на основе перлита осуществлялось двумя способами: суспендированием и мокрым измельчением. Отличительная особенность каждого метода состоит в гранулометрии частиц первоначального сырья. Фракционный диапазон частиц перлита от 2 до 0,315 мм применим для полу-

чения НВ по мокрому способу, частицы менее 0,315 мм присущи для метода суспендирования, что предполагает безотходное производство. В общем технология получения НВ на перлите характерна для наноструктурированных вяжущих и заключается в мокром помоле материала в шаровой мельнице с последующей дозатружкой сырьевых компонентов и модификацией путем введения лимонной кислоты концентрацией 0,0025–0,01 % в пересчете на сухое вещество (но только при получении методом суспендирования). Данное мероприятие позволяет управлять реологическими характеристиками системы, увеличив подвижность.

Технологический процесс получения НВ на перлите аналогичен получению силикатного НВ, в связи с чем производится мониторинг параметров: дисперсность системы, рН среды, температура, а также плотность и вязкость системы. Постепенное повышение температуры, обусловленное снижением содержания жидкой составляющей и, как следствие, ростом сил трения, оказывает влияние на реологическое состояние. Система перлитового вяжущего характеризуется тиксотропным течением с переходом в ньютоновское. Сырьевые материалы содержат, помимо кремнезема, минеральные фазы, включающие ионы щелочных металлов и глинозем, что способствует формированию саморегулирующейся вяжущей системы.

С точки зрения расширения сырьевой базы для получения наноструктурированных вяжущих особый интерес представляют магматические интрузивные породы кислого состава, наиболее распространенными представителями которых являются граниты различного состава. Данный факт нашел отражение в работах [38, 70], где рассматривалась возможность получения алюмосиликатного вяжущего на основе гранитного отсева Полтавского месторождения (Гереевский карьер, Украина).

При этом технология получения НВ на основе гранита несколько отличается от ранее рассмотренных и представляет собой одностадийный механохимический синтез в водной среде. Процесс получения данного вида вяжущего сопровождается последующим последовательным перемешиванием гранитной суспен-

зии со следующими компонентами: кремнефтористым натрием и жидким стеклом натриевым (силикатный модуль 2,6–3,0) [70].

В результате анализа всех видов наноструктурированных вяжущих, полученных в настоящее время, можно сделать вывод: для НВ на кварце применим метод многостадийного мокрого помола, для НВ на перлите – многостадийные методы суспендирования и мокрого помола, для НВ на граните – одностадийный мокрый помол. Преимущества и рациональность каждой технологии подтвердились экспериментальным путем.

Процесс механохимического синтеза и кинетики измельчения зависит в основном от состава и структурных особенностей сырьевой породы, поэтому помол мономинеральной системы с точки зрения управления требуемыми параметрами осуществляется более просто, чем полиминеральной, и определяется дальнейшими областями применения материалов.

В полиминеральных системах выбор оптимального варианта механохимического синтеза зависит от многих факторов, в основном от исходного фазового состояния (преимущественно кристаллического либо аморфного), межфазных взаимодействий и морфологических особенностей порообразующих минералов сырья.

Многостадийная технология мокрого помола НВ на основе кварца определена исходным состоянием сырья. Мономинеральность кварцевого песка устанавливает возможность варьирования концентрации твердой фазы и коллоидной составляющей в вяжущей системе, в связи с этим количество стадий помола может меняться. Другими словами, в случае, когда НВ используется в качестве основного вяжущего компонента (например, в ячеистых бетонах), система должна характеризоваться максимально высокими параметрами. Обеспечение прочностных характеристик может быть достигнуто присутствием высокой концентрации коллоидной составляющей и достижением высокоплотной упаковки частиц. Данные условия выполняются при полидисперсном составе системы, который обеспечивается лишь последовательной загрузкой сырья в процессе помола. Другая область применения НВ – модифицирующий компонент или составная часть ком-

позиционных вяжущих (цементных, гипсовых, известково-силикатных). В данном случае достаточно проведения технологии помола в одну стадию, что приводит к снижению энергоемкости и повышению экономической эффективности НВ.

Рациональность получения НВ на основе аморфизованных пород обусловлена особенностями добычи и переработки сырья, которые заключаются в предварительном дроблении и фракционировании перлита. Использование метода мокрого измельчения позволяет получить вяжущее более высокой прочности и низкой вязкости. В виду стекловатой структуры исходного сырья процесс помола идет более интенсивно. При прочих равных условиях можно добиться повышения концентрации нанодисперсной компоненты за более короткие сроки механоактивации. При применении метода суспендирования достигают чуть сниженные прочностные характеристики при повышенной вязкости, что обуславливает необходимость дополнительного разжижения системы. В данном случае используется пылевидная фракция, поэтому такой помол можно рассматривать как эффективный способ утилизации отхода дробления и снижения энергопотребления при производстве НВ на основе перлита.

Технология получения НВ на основе полиминеральных полнокристаллических пород, к которым относятся интрузивные образования кислого состава, сводится к одностадийному мокрому помолу, что обусловлено, в первую очередь, спецификой их состава. Так, для гранита породообразующие минералы – кварц, альбит, биотит, анортит, роговая обманка отличаются различной спайностью и твердостью по шкале Мооса и, как следствие, различным временем измельчения и размолоспособностью. При помоле вяжущего на основе гранита происходит достаточно быстрое растворение и интенсивное насыщение системы алюмосиликатной составляющей. Негативным фактором механического синтеза гранитной породы является выход слоистых алюмосиликатов, формирующихся при достаточно быстром и интенсивном разрушении биотита. Это тормозит процесс дальнейшего измельчения более прочных породообразующих минералов (кварца), что увеличивает продолжительность помола и энергопотребление в целом. В связи с этим

рациональным способом механохимического синтеза НВ на основе гранита является одностадийная технология.

Таким образом, технология получения наноструктурированных вяжущих и ее стадийность определяются минеральным составом исходного сырья и его топогенетическими особенностями.

Контроль технологических параметров (рН среды, температура, плотность, дисперсность системы) осуществляется поэтапно. В процессе помола происходит увеличение температуры системы, что соответствует наноструктурированным силикатным вяжущим, и составляет около 45 °С. Показатель рН системы гранитного НВ в процессе механосинтеза изменяется, сначала увеличивается, а затем снижается до 9. Данный факт может быть обусловлен началом процесса полимеризации алюмосиликатного коллоидного компонента вяжущего.

Область применения НВ на основе гранита может распространяться на получение энергоэффективных строительных композитов различного назначения. К тому же вяжущее обладает кислотоустойчивостью и может быть рекомендовано к использованию в качестве базового продукта для производства кислотостойких бетонов [70].

Сравнительный анализ свойств наноструктурированных вяжущих, полученных на основе сырья различных генетических типов и технологий получения [38, 39, 68] позволил выявить определенные особенности каждого из видов (таблица 1.3).

Определяющие показатели, характеризующие НВ в естественном состоянии, т.е. в виде суспензии, у всех видов вяжущих находятся в близком диапазоне значений и соответствуют общим требованиям, предъявляемым к наноструктурированным вяжущим. При рассмотрении характеристик отливок затвердевшего НВ наиболее высокими значениями обладает минеральная система на основе гранита. Это имеет теоретическое подтверждение и основывается на его генетических особенностях (происхождении) и первоначальных природных параметрах. Гранит представляет собой плотную и массивную породу, позволяющую заведомо получать строительные материалы с высокими прочностными показателями. К тому

же одностадийная технология получения вяжущего снижает трудоемкость процесса и сокращает общую продолжительность цикла за счет отсутствия необходимости останавливать работу мельницы.

**Таблица 1.3** – Характеристика наноструктурированных вяжущих различной генетической принадлежности

Сырье		Кварцевый песок	Перлит <sup>2</sup>	Гранит
Параметры				
<b>Генетический тип</b>		осадочный	эффузивный	интрузивный
<b>Структура</b>		кластическая	стекловатая	полнокристаллическая
<b>Технология</b>	стадийность	многостадийный	многостадийный	одностадийный
	модифицирование	требуется	не требуется <sup>3</sup>	требуется
<b>Характеристики суспензии (естественное состояние)</b>	Температура <sup>4</sup> , °С	46	68	45
	рН среды	7,7–8,0	5,8–7,0	9,0
	остаток на сите, %	менее 1	менее 1	менее 1
	влажность, %	14–20	18–20	20,5
	концентрация твердой фазы	0,75	0,68	0,79
	тип течения <sup>5</sup>	Т	Т→Н	Т
	удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг	7600	7300	7300
<b>Характеристики затвердевшего НВ</b>	плотность, кг/м <sup>3</sup>	2150	1880	2080
	пористость, %	14–16	16–18	13–15
	предел прочности при сжатии, МПа	6,8–9,0	5,0–7,0	10,8–11,2
	предел прочности при изгибе, МПа	5,5–6,0	3,5–4,5	6,5–7,0

В связи с этим гранит можно рассматривать как перспективный сырьевой материал для получения бесцементных вяжущих и материалов на их основе. Расширение сырьевой базы промышленности строительных материалов имеет важ-

<sup>2</sup> В данном случае рассматривается НВ на основе перлита (НПВ), полученного по методу мокрого измельчения, который является наиболее рациональным.

<sup>3</sup> При разработке НПВ по методу суспендирования требуется модифицирование.

<sup>4</sup> Время помола и температура находятся в зависимости от размеров и мощности помольного агрегата. Данные значения представлены для помолов НВ, проведенных в лабораторных шаровых мельницах с уралитовой футеровкой объемом 500 л.

<sup>5</sup> Тип течения: Т – тиксотропный, Н – ньютоновский.

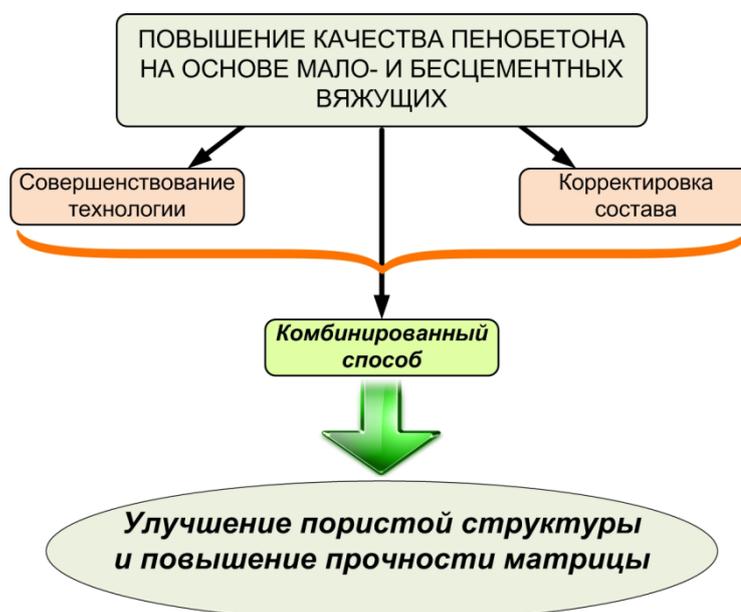
ное практическое значение, выраженное в рациональном выборе сырья с точки зрения его энергоэффективности и энергоемкости производства тех или иных материалов на их основе, увеличении номенклатуры изделий, их качества и технико-экономической эффективности. А использование гранитного отвеса, в свою очередь, позволит решить проблему утилизации отсевов дробления при производстве щебня.

### **1.3. Методы повышения эффективности пенобетонов на основе бесцементных вяжущих**

Пенобетон в настоящее время является широко распространенным и востребованным видом стеновых материалов. В качестве классического представителя данной продукции, как правило, выделяют ячеистые композиты на основе цемента. В Российской Федерации проектом долгосрочной стратегии развития промышленности строительных материалов предполагается к 2020 году увеличение производства портландцемента с 51 до 194 млн т. Но значительные выбросы в атмосферу углекислого газа, высокая материал- и энергоемкость цементной промышленности вызывают необходимость разработки и поиска альтернативных видов вяжущих различного происхождения, используемых при производстве неавтоклавных пенобетонных изделий, путем применения мало- и бесклинкерных вяжущих. Способы повышения эффективности и качества данных материалов обусловлены выполнением двух мероприятий – это корректировка состава и совершенствование технологии [71, 72]. Но более действенным является комбинирование этих способов, что дает основание для улучшения пористой структуры композитов и повышению прочности их матричной системы (рисунок 1.6).

В настоящее время известны пенобетоны, полученные на основе композиционных и бесцементных вяжущих: гипсовых, магнезиальных, вяжущих на основе жидкого стекла, высококонцентрированных и наноструктурированных вяжущих силикатного и алюмосиликатного состава, вяжущих из отходов производств (зольных, шлаковых и др.).

*Композиционные вяжущие*, как правило, представляют собой портландцемент, модифицированный различными способами. Повышение эффективности поризованных композитов на основе данных вяжущих может быть обеспечено корректировкой составов за счет использования наполнителей, добавок и отходов производств, а также разработки и изучения влияния технологических аспектов. В качестве примера можно представить некоторые исследования, позволившие повысить качество пенобетона неавтоклавного твердения.



**Рисунок 1.6** – Повышение качества неавтоклавного пенобетона на основе мало- и бесцементных вяжущих

Так в работе [73] рассмотрена возможность получения пенобетона с повышенными прочностными характеристиками, достигнутыми путем соблюдения определенных операций. Процесс приготовления пены осуществлялся в пеногенераторе из смеси воздухововлекающей экстракционно-канифольной смолы с водой. Затем происходило смешение в шнековом смесителе следующих сухих компонентов: портландцемента, золы ТЭС (фракция менее 0,14 мм), керамзитового песка, молотого кварцевого песка (фракция менее 0,14 мм), карбоксиметилцеллюлозы, суперпластификатора С-3 и пены. Тепловлажностная обработка полученных изделий осуществлялась при температуре 90 °С по режиму 3+9+3 часов.

Пенобетон неавтоклавного твердения может быть получен на основе композиционного вяжущего, состоящего из портландцемента, глиноземистого цемента, гипса строительного. В качестве заполнителя применялся песок и зола-уноса, пенообразователь – Ареком-4. В результате автором [74, 75] достигнуто улучшение структуры и повышение прочностных характеристик, снижение усадки пенобетонных блоков при высыхании и коэффициента паропроницаемости.

В другой работе [76] повышение эффективности неавтоклавного пенобетона достигнуто за счет прироста прочности без увеличения его средней плотности, что основано на применении ультрадисперсного наполнителя – микрокремнезема, пены, приготовленной из пенообразователя «Пента Пав 430А» и воды, в которой дополнительно содержался гиперпластификатор «МС-Power-Flow-3100». В данном случае дополнительным достоинством представленной разработки является решение экологической проблемы по утилизации промышленного отхода – микрокремнезема, который, однако, является высококачественным компонентом при производстве широкого спектра строительных материалов.

Давно изученным и наиболее распространенным видом бесцементного пенобетона является *пеногипс*, преимущества которого связаны с быстрыми сроками схватывания и набором прочности, отсутствием усадочных явлений, предшествующих трещинообразованию материалов [77–85]. Технологические особенности получения такого вида строительной продукции имеют важное значение и определяются заданными свойствами получаемого материала.

Производство пеногипса осуществляется по одно-, двухстадийной технологии и «сухой минерализацией пены». Двухстадийная технология применяется более часто, при этом материал может характеризоваться высоким водопоглощением (до 65 %) при плотности 500–700 кг/м<sup>3</sup> [79]. Методом сухой минерализации получают теплоизоляционный пеногипс с характеристиками: марка по плотности D200–D300, прочность при сжатии 0,08–0,45 МПа, прочность при изгибе 0,06–0,3 МПа, теплопроводность 0,08–0,12 Вт/(м·°С) [80, 81]. В работе [81] предложены составы пеногипса марок по плотности D400–D500, классами по прочности на сжатие B0,5–B0,75 (прочность при сжатии в диапазоне 0,5–1,2 МПа, прочность

при изгибе – 0,39–0,85 МПа), теплопроводностью 0,12–0,14 Вт/(м·°С). Данные результаты достигнуты сочетанием оптимальных рецептурных и технологических параметров. В эжекторно-турбулентной установке при давлении 0,2–2,5 МПа происходило смешение гипсового вяжущего Г-5БШ с функциональными добавками, водой и синтетическим пенообразователем ПБНС. В качестве замедлителей сроков схватывания применялась добавка Plast Retard PE концентрацией 0,05 % от массы гипсового вяжущего.

Пеногипс также широко изучается в зарубежной литературе [86–88], где освещаются вопросы влияния добавок и модификаторов на процессы поро- и структурообразования, сроки схватывания и эксплуатационные характеристики пеногипсовых материалов. В работе [86] рассмотрены различные способы вспенивания гипсового вяжущего и получения рациональной поровой структуры композитов на его основе. Введение сульфата алюминия, алюмокалиевых квасцов или гидрокарбоната алюминия способствует протеканию химической реакции газовыделения. Применение лаурилсульфата натрия, этоксилат нонилфенола оказывает воздухововлекающий эффект. В результате снижается плотность материалов, возможно регулирование сроков схватывания. Применение буры (в количестве более 0,5 %), лимонной кислоты (0,2–0,3 %), карбоксиметилцеллюлозы (0,3 %) и желатина (0,2 %) приводит к замедлению сроков схватывания пеногипсовых материалов. Представлены рекомендации о том, что наиболее эффективным компонентом является желатин [87].

Изучено влияние пенообразователей и водотвердого отношения на основные свойства и пористость пеногипса, полученного методом прямого вспенивания. При этом предложенные композиты имеют широкий диапазон плотностей (200–580 кг /м<sup>3</sup>) и характеризуются размером пор от 50 мкм до 1,3 мм в зависимости от концентрации поверхностно-активного вещества (ПАВ). Предел прочности при сжатии с увеличением плотности достигает значения до 12 МПа [88].

Пеногипсовые материалы могут использоваться не только в качестве стеновых блоков различных размеров и конфигурации, но и в качестве монолитной технологии для малоэтажного домостроения.

Среди бесцементных материалов особое место занимают вяжущие, для затворения которых используют растворы солей, активирующие процессы твердения композиции. К таким материалам относятся *магнезиальные вяжущие*, используемые при получении пенобетонов достаточно давно. В данном случае решающую роль в формировании прочности пеномагнезита отводится именно вяжущему – каустическому магнезиту, свойства которого определяются условиями: температурой и продолжительностью его обжига, дисперсностью частиц и химическим составом [89]. Преимущества данных ячеистых материалов основываются на снижении энергозатрат при получении магнезиального вяжущего. Сухая смесь каустического доломита с наполнителем перемешивается с последующей растворной частью до однородного состояния. В качестве заполнителя могут использоваться микрокремнезем и зола-уноса, выполняющие роль стабилизатора пен и абразива, частично устраняя воздействие адсорбированной на поверхности частиц вяжущего пленки ПАВ [90]. Представлены результаты получения пенобетона на основе магнезиального вяжущего неавтоклавного твердения, которые указывают на увеличение прочностных характеристик до 0,5–2 МПа при плотности 500–600 кг/м<sup>3</sup>. Применение микрокремнезема повышает прочность в ранние сроки и позволяет получать материалы с плотностью 590–600 кг/м<sup>3</sup> и прочностью на сжатие до 3,4–3,7 МПа.

Многокомпонентный состав магнезиальных смесей, изменение их рецептуры и технологических приемов приготовления приводят к расширению воздействия на процессы поризации и, как следствие, структуру материалов [91–96]. В связи с этим есть предпосылки для разработки неавтоклавных ячеистых композитов на основе смешанных магнезиальных вяжущих: сульфомагнезиальных и щелочесиликатных вяжущих на основе отходов теплоэнергетики.

Сульфомагнезиальный пенобетон предполагает возможность замены в своем составе до 40–60 % каустического магнезита на полуводный сульфат кальция. Прочностные показатели соответствуют пеномагнезиту, но при этом отличаются повышенной водостойкостью. Гипсомагнезиальный пенобетон во многом зависит от типа, концентрации пенообразователя и водотвердого отношения (В/Т) сырье-

вой смеси. Выявлено отрицательное влияние протеинового пенообразователя на пенообразующую способность, твердение и прочность масс. Исследования качественного состава данных вяжущих в возрасте 10 лет, хранимых на воздухе, показали его постоянство, что свидетельствует о долговечности [94, 96].

Первоначальный объем, вязкотекучие параметры, структура и характеристики пеномагнезиальных композитов проявляют зависимость и высокую чувствительность к последовательности смешения компонентов смеси, первичному их контакту. В связи с этим в работе [93] доказана целесообразность отдельного приготовления гипсомагнезиальных пенобетонных смесей, заключающегося в смешении двух пеномасс: магнезиальной – на солевом затворителе и пеноконцентрате «Унипор» и гипсовой – на водном затворителе и пеноконцентрате «F1»<sup>6</sup>.

Щелочесиликатные пенобетонные композиции состоят из жидкого стекла и порошкообразного наполнителя, который вступает в реакцию со щелочным компонентом [94]. В качестве наполнителя использовались отходы теплоэнергетики – золы ТЭС и микросферы. При этом доказана целесообразность их сочетания в следующей концентрации: микросферы 20 % и золы 80 %. Данный пенобетон отличается рациональной поровой структурой с равномерно распределенными по объему порами, низкой плотностью и повышенной прочностью. Использование щелочесиликатного вяжущего позволяет расширить сферу применения композиций за счет устойчивости к воздействию высоких температур (800–900 °С), сохраняя целостность структуры и запас прочности. Такие материалы, как металлургический шлак, бой стекла, силикатные и алюмосиликатные материалы различного происхождения могут также использоваться в качестве наполнителя [97].

Эффект термостойкости при использовании в ячеистых материалах вяжущих веществ на основе натриевого *жидкого стекла* преимущественно плотностью 1,3–1,45 г/см<sup>3</sup> и силикатным модулем от 2,45 подкрепляется низкой теплопроводностью [98]. В состав пенобетона может входить бой технических стекол с последующим растворением в воде аморфного кремнезема. Свойства материалов,

---

<sup>6</sup> Синтетический пенообразователь, представляющий собой известное моющее средство, условно обозначено автором работы как «F1».

в данном случае, обусловлены водостойкостью и теплоизоляцией. Отдельно следует обратиться к перспективному теплоизоляционному материалу – пеностеклу, получаемому на основе продуктов стекловарения или стеклобоя одинакового химического состава. Получают пеностекло на основе аморфных горных пород: диатомита, перлита, цеолита и др., а также с вторичными продуктами различных производств: металлургических шлаков, попутно добываемых горных пород. Пеностекло обладает высокой стабильностью свойств, минимальной паропрооницаемостью, водопоглощением и влажностью, высокой прочностью, широким температурным диапазоном эксплуатации [99–102].

Если обратиться к технологии неавтоклавных пенобетонов, то можно выделить работу [103], где проведены исследования по разработке стекольной вяжущей суспензии, получаемой за счет механической активации боя листового натрий-кальций-силикатного стекла в водной среде при соблюдении определенных технологических режимов: учет стадийности и количества загружаемого боя стекла. В результате полученная суспензия отличается седиментационной устойчивостью, имеет плотность 1800–1880 кг/м<sup>3</sup>, объемную концентрацию твердой фазы ( $C_v$ ) 0,53–0,59, и способна к затвердеванию с образованием монолита. Данная суспензия нашла применение в технологии получения гранулированного и блочного пористого материала теплоизоляционного назначения.

Применение *высококонцентрированных вяжущих суспензий* в основном ориентировано на разработку многослойных строительных изделий, теплоизоляционных и жаропрочных пенобетонов, огнеупорных керамобетонов, тонкокерамических систем. Применение комплексной модификации данных систем устанавливает закономерности регулирования реологических свойств и агрегативной устойчивости. Высокопористый пенобетон на основе пластифицированного ВКВС кварцевого песка представлен следующими характеристиками: плотностью 500 кг/м<sup>3</sup>, пределом прочности при сжатии термообработанного материала 4–6 МПа, линейной усадкой после термообработки 0,3–1,0 %, теплопроводностью 0,37 Вт/м·°С. Температура применения предложенного пенобетона до 1200 °С [32].

В БГТУ им. В.Г. Шухова активно ведутся исследовательские работы по получению составов теплоизоляционного и конструкционно-теплоизоляционного пенобетона, в котором в качестве основного вяжущего компонента используются *наноструктурированные вяжущие (НВ)*, полученные на основе горных пород различного генезиса [46–48]. Его применение позволяет рационализировать и улучшить формирование структуры и повысить технико-эксплуатационные характеристики композитов. На основе НВ из кварцевого песка получены эффективные пенобетоны, в технологии которых дополнительно использовалось упрочнение химическим активированием контактных связей (УХАКС). Данный метод заключается в обработке поверхности изделий водным щелочным раствором силикатов, осуществляемый путем орошения или выдержки. В зависимости от вида упрочнения по методу УХАКС пенобетон характеризуется: при орошении – плотностью 320–550 кг/м<sup>3</sup>, пределом прочности при сжатии 3–6,5 МПа; при выдержке – плотностью 400–620 кг/м<sup>3</sup>, пределом прочности при сжатии 4–7,8 МПа. Теплопроводность в обоих случаях находится в диапазоне 0,08–0,12 Вт/м·°С в зависимости от плотности [47].

Разработаны составы неавтоклавногo пенобетона на основе НВ, сырьем для которого являются алюмосиликатные породы – перлит Мухор-Талинского месторождения [48]. Автором рассматривались два способа получения вяжущего компонента: мокрый механохимический синтез и суспендирование. Предложен комплексный пенообразователь, состоящий из протеинового (Green Froth с концентрацией 0,12–0,39 %) и синтетического (Ареком–4 с концентрацией 0,21–0,28 %) пенообразователей, их количество варьировалось в зависимости от требуемых характеристик материала. Полученный пенобетон на основе данного вяжущего характеризуется основными свойствами: плотностью 300–500 кг/м<sup>3</sup>, пределом прочности при сжатии 1–2,5 МПа и теплопроводностью 0,08–0,12 Вт/(м·°С).

В работе [46] рассмотрена возможность получения фибропенобетона на основе НВ силикатного состава в широком диапазоне, соответствующем конструкционно-теплоизоляционному и теплоизоляционному назначению. В качестве наиболее рациональных армирующих добавок, применимых для данных негидра-

тационных систем, выбраны природная (базальтовая фибра) и искусственная фибра (волокно строительное микроармирующее) с длиной волокна 6 и 12 мм. По результатам исследования фибры были проранжированы по степени повышения эффективности. Автором получены микроармированные пенобетонные материалы, удовлетворяющие требованиям нормативных документов и соответствующие маркам по плотности D300–D600, классам по прочности B0,75–B2 и маркам по морозостойкости F25–F35 (для конструкционно-теплоизоляционных). Дополнительно изучены тепловлажностные свойства фибропенобетона, которые показали следующие значения: паропроницаемость – 0,23–0,25 мг/(м·ч·Па); сорбционная влажность – 0,71–1,05 и 3–4,07 (при относительной влажности воздуха 75 и 97 % соответственно); теплопроводность – 0,06–0,10 Вт/(м·°С).

Также имеется опыт получения неавтоклавного пенобетона на основе композиционного гипсокремнеземного вяжущего, состоящего из гипсового вяжущего марки Г-5АШ и наноструктурированного вяжущего на основе кварцевого песка [104]. Представлен наиболее рациональный способ получения пенобетона, заключающийся в предварительном смешении НВ с водой до получения однородной водной суспензии, куда вводился строительный гипс. Смесь перемешивалась в течение 20 секунд. Данный технологический подход позволяет получать однородную сырьевую смесь с равномерно распределенным по объему кварцевым вяжущим, что дополнительно оказывает влияние на замедление сроков схватывания гипса. Одновременно с приготовлением композиционного вяжущего подготавливалась пена путем смешения синтетического пенообразователя с водой с течение 2–3 минут. На последней стадии получения пенобетона производилось перемешивание вяжущей системы, куда была выгружена приготовленная пена. Твердение материалов происходило в естественных условиях. Наиболее рациональными составами являются композиты с соотношением вяжущих компонентов «гипс – НВ» – 60:40 и 70:30 соответственно, которые обеспечивают получение высоких прочностных характеристик при минимальных значениях теплопроводности. Пенобетон на основе композиционного гипсокремнеземного вяжущего также харак-

теризуется высокой термостойкостью, с минимальными растрескивающими и усадочными деформациями при высокотемпературном воздействии.

Достаточно большую нишу среди альтернативных бесцементных вяжущих веществ занимают различные *вяжущие на основе отходов производств*, к которым относятся зольные, шлаковые, шлакощелочные и т.д.

Технологии производств щелочных алюмосиликатных вяжущих осуществляются помолом перлитовых пород, вулканического шлака, золошлаковых отходов теплоэнергетики с последующим затворением водно-щелочными растворами [71]. Щелочные активаторы данных систем представлены растворами едкой щелочи, жидкого стекла и безводного силиката натрия.

Так, начиная с 80-х гг. XX века, активно стали применять золы и золошлаковые отходы при изготовлении различных строительных изделий. Сочетание кислых зол и жидкого стекла приводит к высокой активности, материалы на их основе отличаются высокой прочностью и быстрым твердением. Сырьевая композиция пенобетона неавтоклавного твердения на золосиликатном вяжущем состоит из следующих компонентов: кислой алюмосиликатной золы-уноса ТЭС, кремнеземистой тонкомолотой добавки, натриевого жидкого стекла, воды, пенообразователя, модифицирующих добавок и дисперсно-армированных волокон [105]. Разработанные материалы характеризуются низкой плотностью (150–500 кг/м<sup>3</sup>), короткими сроками твердения, низким сорбционным увлажнением, низкой теплопроводностью.

К щелочным алюмосиликатным вяжущим относятся так называемые геополимеры – это вяжущие вещества на основе тонкодисперсных аморфных или кристаллических алюмосиликатных материалов, затворяемых растворами щелочей или солей, имеющих щелочную реакцию (обычно растворами гидроксидов, силикатов или алюминатов натрия и калия) [71]. При получении геополимеров может использоваться сырье различного происхождения, а именно техногенные отходы (золы-уноса ТЭС, шлаки, рисовая шелуха и др.), природные материалы (перлит, гранит, цеолит и др.) [106].

Вопросы утилизации отходов при производстве ячеистого геополимерного бетона достаточно широко освещены в зарубежной литературе [107–109]. В одной из работ представлены исследования по использованию золы-уноса в ячеистом бетоне. Возможно управление физико-механическими характеристиками материалов за счет варьирования соотношения золы и пенообразователя. При этом рассматривалось технологическое решение за счет микроволнового синтеза. Полученный пенобетон характеризуется низкой плотностью ( $610 \text{ кг/м}^3$ ) и теплопроводностью  $0,075 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$  при высокой пористости (72 %) и прочности на сжатие ( $3,55 \text{ МПа}$ ) [107].

В России данное направление только начинает развиваться. В настоящее время получены ячеистые бетоны на основе геополимеров с использованием золы-уноса Новотроицкой ТЭС. В качестве щелочного активатора алюмосиликатного компонента применялся едкий натр NaOH. Полученные составы пенобетонных материалов обладают значительным пределом прочности на сжатие ( $1,01 \text{ МПа}$  при средней плотности около  $600 \text{ кг/м}^3$ ) и низкой теплопроводностью [106, 110].

Введение шлакощелочных вяжущих в материалы приводит к расширению спектра их свойств, а именно получение жаростойких, огнеупорных, кислотоустойких, декоративно-отделочных, коррозионностойких изделий [111, 112].

Авторами [113] предложен способ повышения эффективности пенобетона за счет применения шлакощелочного вяжущего. Состав материала представлен тонкодисперсным шлаком, низкомодульным жидким стеклом, пенообразователем, тонкодисперсным нефелиновым шламом, тонкодисперсным вспученным вермикулитом, нейтрализованным гальваношламом и осадком очистных сооружений станций водоподготовки, содержащим гидроокись алюминия. В результате использования достаточно сложной и многокомпонентной смеси получен жаростойкий шлакощелочной пенобетон с низкой теплопроводностью при сохранении физико-механических показателей аналогичных материалов.

Большой вклад в развитие композиционных и бесклинкерных вяжущих на основе различного сырья внесен профессором Урхановой Л.А. [114, 115]. Разра-

ботаны вяжущие природного и техногенного происхождения, изучены их характеристики и влияние механической или комплексной механохимической активации сырьевых компонентов на качество конечных изделий. Предложенные бесцементные вяжущие имеют широкий спектр применения: силикатные, коррозионностойкие и легкие бетоны различных видов тепловой обработки.

В качестве бесклинкерных вяжущих природного происхождения могут быть представлены эффузивные породы. Таким образом, щелочное алюмосиликатное вяжущее имеет следующий состав: в качестве эффузивной породы используется перлит, щелочной компонент и вода. Пенобетонную композицию помимо данного вяжущего дополняют заполнитель в виде грубомолотого вулканического шлака, пенообразователь Пеностром и суперпластификатор С-3. Процесс приготовления изделий осуществлялся по баротехнологии. При этом достигнута пористость со средним диаметром пор пенобетона в диапазоне 400–450 мкм. Коэффициент теплопроводности ячеистых композитов в зависимости от плотности (600–900 кг/м<sup>3</sup>) колеблется в диапазоне 0,105–0,16 Вт/(м·К) [116].

Анализ литературы по направлению исследования неавтоклавных пенобетонов на основе бесцементных вяжущих сводится к повышению их эффективности путем корректировки состава материалов, изменения/совершенствования технологии получения и комбинированного подхода, позволяющего добиться наилучших результатов. Представленные выше примеры совершенствования качества пенобетона на основе композиционных и бесклинкерных вяжущих позволяют выделить достоинства и недостатки каждого из видов материалов.

Как правило, основу ячеистых материалов на композиционных вяжущих составляет цемент, который, в свою очередь, накладывает отпечаток на конечные свойства продукта: высокие физико-механические характеристики, широкая номенклатура изделий, изученность и распространенность. В качестве недостатков могут рассматриваться необходимость тепловой обработки и издержки от применения цемента, выраженные в ухудшении экологического состояния окружающей среды и высокой энергоемкости производства. Эффект от применения пенобетона на основе гипсовых и магнезиальных вяжущих схож и сводится к быстрому твер-

дению, низкой усадке и энергоемкости производства. Основными недостатками являются невысокие прочностные показатели, сниженная водостойкость, особые условия затворения (при использовании магнезиальных, так как требуется применение различных растворов), и, как следствие, ограниченная сфера применения. Ячеистые материалы на основе жидкого стекла и пеностекла, с одной стороны, отличаются высокой термостойкостью, водостойкостью, прочностью, низкой теплопроводностью, а с другой – сложностью производства, издержками получения, высокой стоимостью.

Получаемые ячеистые материалы на основе высококонцентрированных вяжущих представлены жаростойкими легковесами с оптимизированной структурой, характеризующиеся сниженными влажностью пеномассы и усадочными деформациями. Достаточно высокие эксплуатационные характеристики достигаются при обработке в условиях высоких температур, что усложняет технологию и несет большие энергозатраты.

Пенобетон на основе наноструктурированного вяжущего характеризуется доступностью сырьевой базы, экологически чистой технологией производства, огнестойкостью, неограниченным сроком хранения вяжущего, высокой теплоизоляцией. На данный момент среди минусов можно выделить ограниченность использования в виду малой распространенности, отсутствия научно-производственной и нормативно-технической базы для проектирования зданий.

Поризованные материалы на основе техногенного сырья решают проблемы утилизации отходов производств, и некоторые виды могут обладать специальными свойствами (кислотостойкость, жаростойкость, коррозионностойкость) и высокими физико-механическими характеристиками, но также мало применимы и изучены.

Таким образом, с учетом рассмотренных достоинств и недостатков каждого вида вяжущего, применяемого при получении пенобетонных изделий неавтоклавного твердения, в качестве одного из перспективных и актуальных направлений можно выделить высококонцентрированные и наноструктурированные вяжущие. Возможность расширения спектра их сырьевой базы раскрывает потенциал при-

менения силикатного и алюмосиликатного сырья, увеличения номенклатуры производимых ячеистых композитов и перспективы повышения их эффективности.

#### **1.4. Добавки, используемые для модификации высококонцентрированного и наноструктурированного вяжущего при получении пенобетона**

Проведенный литературный анализ позволил выявить особенности модификации пенобетонов на основе высококонцентрированных и наноструктурированных вяжущих.

Автором в работе [32] предложены составы жаропрочного пенобетона на основе ВКВС, где представлен комплекс модифицирующих компонентов и описан принцип их воздействия на ячеистую систему. В качестве сырья для получения вяжущей суспензии применялся кварцевый песок. С целью развития представлений о бесцементных вяжущих силикатного и алюмосиликатного состава при дальнейшем развитии данной тематике было доказано наличие определенного количества частиц нанодисперсной фракции, что оказывает существенное влияние на улучшение эксплуатационных характеристик. Система получила название наноструктурированное вяжущее [35, 39, 49, 50].

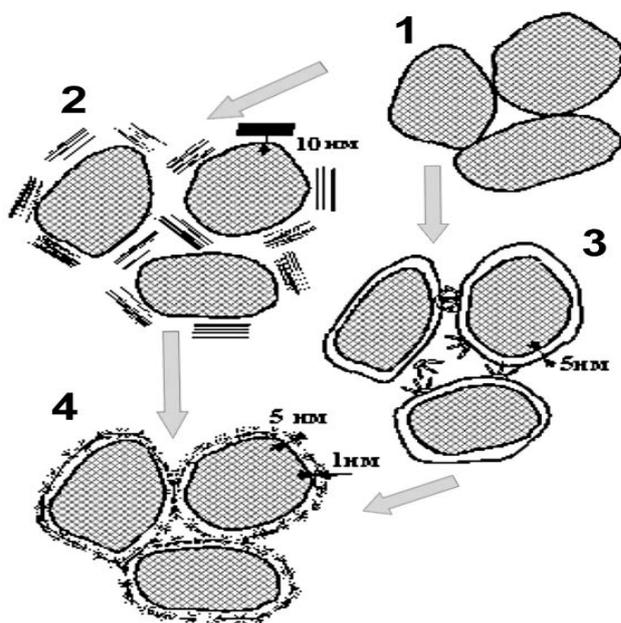
Исходя из анализа наноструктурированных вяжущих на основе кварца, перлита и гранита, выполненного в пункте 1.2, процесс получения вяжущей системы связан с её модифицированием. Механизм данного мероприятия в зависимости от каждого конкретного вида сырьевых материалов отличается воздействием на систему и определяется пластификацией, гидрофилизацией поверхности частиц, электростатическим равновесием и другим.

Конечные характеристики наноструктурированного вяжущего на основе кварца получены путем модификации системы комплексом добавок [47]. На начальной стадии или в процессе помола в качестве катализатора растворения и регулятора щелочности среды вводится жидкое стекло натриевого. На конечной стадии измельчения проводится комплексная модификация вяжущей суспензии путем применения пластифицирующей составляющей в виде высокодисперсной

глины Латненского месторождения марки ЛТ-1, которая имеет следующий химический состав:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 35–37 %,  $\text{SiO}_2$  – 48–50 %. Используемая глина должна быть доведена до влажности 33 % и применяться с концентрацией 1,5–5 % от массы НВ в перерасчете на сухое вещество. Модифицирующий эффект оказывает комплексный дефлокулянт, который состоит из триполифосфата натрия и суперпластификатора СБ-5. Добавка используется с концентрацией 0,02–0,1 % [47, 117].

Процесс комплексной модификации основан на оптимизации структуры матричной системы за счет реализации трех механизмов воздействия: структурно-механического, электростатического, адсорбционно-сольватного (рисунок 1.7.).

Первый механизм обусловлен слоистым строением глинистых частиц, при этом, с одной стороны, глинистая составляющая выполняет роль «минеральной смазки», а с другой – способствует формированию структурно-механического барьера, обеспечивающего высокую устойчивость прослоек дисперсионной среды между частицами дисперсной фазы.



**Рисунок 1.7** – Схема модификации НВ на основе кварца:  
 1 – исходная система; 2 – пример создания структурно-механического барьера; 3 – пример реализации двух механизмов воздействия на систему: электростатического и адсорбционно-сольватного;  
 4 – пример комплексной оптимизации структуры матричной фазы вяжущего [31]

Электростатический и адсорбционно-сольватный механизмы имеют комплексное воздействие на вяжущую систему и способствуют оптимизации ее структуры. Применение триполифосфата натрия приводит к разжижению суспензии за счет образования двойного электрического слоя (ДЭС) и увеличения показателя электрокинетического потенциала. Органическая добавка (СБ-5), основан-

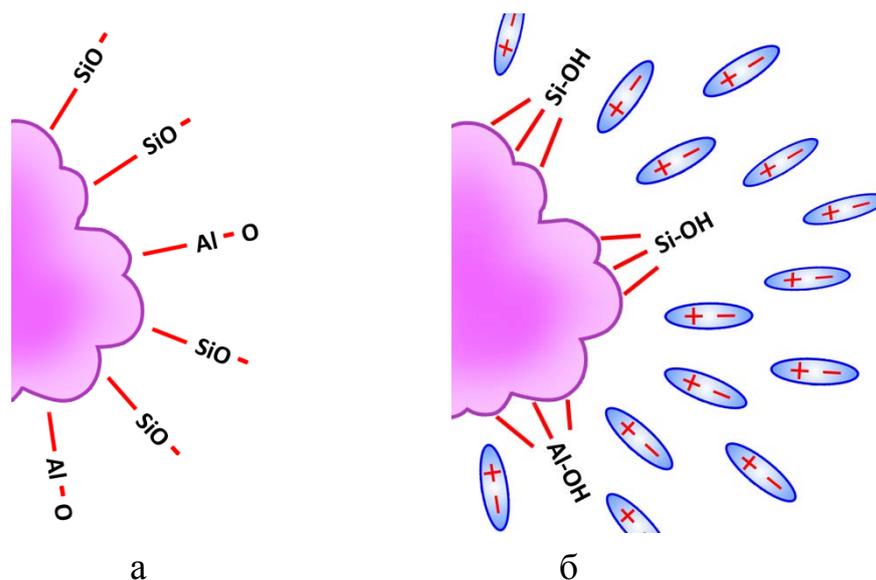
ная на резорцин-фурфурольных олигомерах, характеризуется их адсорбцией на поверхности частиц вяжущего и гидрофилизацией, обусловленной присутствием в них полярных групп. Это обстоятельство сопровождается снижением поверхностного натяжения на границе раздела фаз, и, как следствие, пептизацией агрегатов до первичных частиц, сопровождающейся высвобождением иммобилизированной воды. В результате повышается подвижность минеральной системы НВ, ее агрегативная устойчивость и стабильность [31, 32, 118].

НВ на основе перлита, как уже неоднократно говорилось, может быть получено двумя способами: мокрым измельчением и суспендированием [48]. В результате использования первого способа система характеризуется низкой вязкостью, достаточной для обеспечения технологической подвижности. В связи с этим модифицирование не является обходимым условием. При втором способе используется мелкая фракция исходного сырья (менее 0,315 мм). Метод суспендирования отличается более высокой вязкостью и низкой текучестью смеси. Для решения этой проблемы автором производился подбор необходимых модификаторов системы на стадии помола. В качестве добавок рассматривались: жидкое стекло (с концентрацией 0,001 %), комплексная добавка (с концентрацией 0,001 %), триполифосфат натрия (ТПФН) (с концентрацией 0,01 %) и лимонная кислота (с концентрациями 0,0025; 0,005 и 0,01 %). Комплексная добавка представляет собой оксифурфурольный олигомер, состоящий из соединения фурфурола и флюороглюцина, и относится к типу суперпластификаторов.

В результате проведения реологических исследований определено, что наилучшими характеристиками обладают системы НВ, модифицированные лимонной кислотой. Определен оптимальный диапазон пластификации в зависимости от концентрации добавки. НВ на основе перлита представлен тиксотропным характером течения с переходом в ньютоновскую область. Автором [48] представлено теоретическое обоснование данного воздействия, которое реализуется за счет гидрофилизации поверхности частиц. Присутствие в системе полярных групп приводит к снижению  $\zeta$ -потенциала и пептизации частиц. Положительный эффект от применения добавки обусловлен адсорбцией молекул лимонной кисло-

ты на твердых частицах вяжущего, формируя молекулярный монослой. В системе происходит совокупное сочетание адсорбционно-сольватного и электростатического факторов, которые приводят к повышению агрегативной устойчивости, регулированию реотехнологических характеристик вяжущих суспензии.

Снижение суммарного показателя поверхностного натяжения на границе раздела фаз способствует формированию адсорбционно-сольватного слоя. Немодифицированная вяжущая система характеризуется наличием на поверхности частиц группы  $\text{SiO}^-$ , что оказывает влияние на пространственную стабильность за счет электростатического действия. В процессе введения модификатора на поверхности частиц формируются группы  $\text{Si-OH}$ . Это способствует образованию гидратных слоев, которые за счет адсорбционно-сольватного фактора повышают устойчивость системы (рисунок 1.8).



**Рисунок 1.8** – Схематическое изображение механизма взаимодействия молекул модификатора и частиц НВ на основе перлита:  
а – до модификации, б – после модификации [48]

Положительное влияние при применении лимонной кислоты дополнено результатами прочностных испытаний. Модифицированное НВ на основе перлита, имеет прочность на 56 % выше, чем у контрольного образца.

Технология получения НВ на основе гранита сопровождается дополнительным модифицированием путем введения кремнефтористого натрия и натриевого жидкого стекла. В качестве инициатора твердения использовали кремнефтористый натрий (гексафторсиликат натрия). Дальнейшим этапом получения НВ является введение щелочного компонента в виде высокомолекулярного жидкого стекла (силикатный модуль 2,6–3,0).

Процесс твердения данных минеральных систем, проходящий по механизму поликонденсации, сопровождается выделением кристаллизующегося геля ортокремниевой кислоты [70]. К тому же определено, что жидкое стекло может легко выщелачиваться водной составляющей системы, для предотвращения этого требуется связывание кремнефтористым натрием. Таким образом, в результате их взаимодействия в вязущей системе увеличивается количество открытых связей, что и является условием, инициирующим твердение.

На основании проведенного анализа способов модифицирования наноструктурированных вязущих на основе сырья различной генетической принадлежности можно выявить основные принципы модифицирования, применяемые добавки и их положительное воздействие на минеральные вязущие системы (рисунк 1.9).

В ранее выполненных работах [28, 29, 40] профессором Пивинским Ю.Е. приведено теоретическое обоснование механизма твердения материалов на основе высококонцентрированных вязущих систем. Считалось, что данные материалы характеризуются полимеризационно-поликонденсационным механизмом твердения, обусловленным поликонденсационной сшивкой и переходом силанольной связи в силаксановую.

Но в силу развития приборной и инструментально-технической базы появилась возможность экспериментально подтвердить, опровергнуть либо уточнить ранее выдвинутые предположения. Так, в работе [46] проведен комплекс исследований по уточнению механизма твердения наноструктурированного вязущего на основе кварца. Согласно результатам установлено, что минеральные вязущие системы НВ, полученные на основе кристаллического кремнеземсодержащего сырья

(кварца) характеризуются поликонденсационно-кристаллизационным твердением. Для НВ на основе алюмосиликатных пород аморфизованной (например, перлит) и полнокристаллической структуры (например, гранит) данный вопрос в настоящее время остается открытым.



**Рисунок 1.9** – Модифицирование НВ различного состава

Превалирующее влияние на процессы синтеза, твердения и конечные характеристики наноструктурированных вяжущих оказывают не только генетические и структурно-текстурные особенности, минеральный и элементный состав сырьевых материалов, изменение их концентрации, но и оптимальный выбор модифицирующих компонентов, природы их химического воздействия на основные функциональные центры активных радикальных групп алюмосиликатных и силикатных матричных систем НВ.

## 1.5. Выводы

1. Бесцементные вяжущие способны не только частично или полностью заменить традиционно применяемые вяжущие вещества в широком диапазоне классов строительных материалов, но и могут способствовать утилизации техногенных отходов, проблема использования которых характерна для всех промышленно развитых регионов. Наибольший интерес представляют собой перспективные высококонцентрированные и наноструктурированные вяжущие на основе силикатного и алюмосиликатного сырья.

2. Гранит можно рассматривать как перспективный сырьевой материал для получения бесцементных вяжущих и материалов на их основе. Расширение сырьевой базы промышленности строительных материалов имеет важное практическое значение, выраженное в рациональном выборе сырья с точки зрения территориального расположения, энергоэффективности и энергоемкости производства тех или иных материалов на его основе, увеличении номенклатуры изделий, их качества и технико-экономической эффективности. А использование гранитного отвеса дробления при производстве щебня, в свою очередь, позволит решить проблему утилизации отходов горно-обогатительных комбинатов.

3. С учетом рассмотренных достоинств и недостатков каждого вида вяжущего, применяемого при получении пенобетонных изделий неавтоклавного твердения, в качестве одного из перспективных и актуальных направлений можно выделить высококонцентрированные и наноструктурированные вяжущие системы. Возможность расширения спектра их сырьевой базы раскрывает потенциал применения силикатного и алюмосиликатного сырья, увеличения номенклатуры производимых ячеистых композитов и перспективы повышения их эффективности.

4. Превалирующее влияние на процессы синтеза, твердения и конечные характеристики НВ оказывают не только генетические и структурно-текстурные особенности, минеральный и элементный состав сырьевых материалов, изменение их концентрации, но и оптимальный выбор модифицирующих компонентов, природы их химического воздействия на основные функциональные центры активных радикальных групп алюмосиликатных и силикатных матричных систем НВ.

## **2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

### **2.1. Методы исследования и приборы**

Экспериментально-аналитические исследования по данной диссертационной работе были выполнены по средствам применения различных стандартных и известных методов, достоверность которых подтверждена и описана в научных работах других авторов либо в нормативной документации. Результаты получены и частично обработаны с использованием современного оборудования и материально-технической базы БГТУ им. В.Г. Шухова: Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова; лабораторий кафедры «Материаловедения и технологии материалов» и Инновационного научно-образовательного и опытно-промышленного центра наноструктурированных композиционных материалов (ИНО и ОПЦ НКМ).

Исследования также выполнялись на базе кафедры композиционных материалов и строительной экологии Северного (Арктического) федерального университета им. М.В. Ломоносова (САФУ им. М.В. Ломоносова).

Используемое оборудование сертифицировано и прошло необходимые аттестации и проверки, а также отвечает всем требованиям и нормам эксплуатации, что является дополнительным аргументом достоверности полученных результатов работы.

#### **2.1.1. Исследования пенообразующих добавок**

Разработка составов пенобетона с использованием бесцементной вяжущей суспензии алюмосиликатного состава предполагает проведение первоначальных мероприятий по выбору оптимального пенообразователя, а именно его типа и концентрации. Для этого определялись и сравнивались основные характеристики пенообразующих добавок и полученных на их основе пен.

Пены получены путем механической активации водных растворов пенообразователей с помощью лабораторной мешалки RW16 при скорости вращения лопастей 1000 оборотов в минуту. Варьирование концентрации каждого пенообразователя осуществлялось в соответствии с рекомендациями производителей с максимальной дозировкой до 10 % от массы воды. Время вспенивания составило 5 минут до получения густой стабильной пены.

Качество полученных пен оценивалось из учета следующих параметров: кратности, устойчивости, плотности, а также стойкость пены в поризуемом растворе.

**Кратность** пены представляет собой отношение объемов полученной пены к водному раствору пенообразователя и определяется по формуле:

$$K = V_n / V_p \quad (2.1)$$

**Стабильность** либо **устойчивость пены** – это способность пены сохранять в течение длительного времени без разрушения первоначальный объем («время жизни пены») и дисперсность на воздухе и в сырьевой смеси, а также препятствовать вытеканию жидкости (синерезису). **Синерезис пены** – процесс вытекания жидкой фазы пены из пленок и пенных каналов (каналов Плато-Гиббса) под действием силы тяжести.

**Плотность** пены представляет собой массу одного литра пены.

**Стойкость пены в поризуемом растворе** представляет собой сохранение высоты столба 1 л поризованной смеси, получаемой смешением в равных количествах цементного теста с В/Ц=0,4 и пены [44]. Для дополнения информации готовились также поризованные растворы с использованием высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии на основе гранодиорита и наноструктурированного вяжущего на основе кварца в естественном состоянии и при В/Г=0,4. Данный показатель рассчитывается по формуле:

$$C_{\text{ЦТ}}^{\text{п}} = \frac{V_{\text{ЦТ}}^{\text{пор}}}{V_{\text{ЦТ}} + V_{\text{пен}}} \quad (2.2)$$

где  $V_{\text{ЦТ}}^{\text{пор}}$  – объем полученного поризованного теста, л;

$V_{\text{ЦТ}}$  – объем цементного теста, л;

$V_{\text{пен}}$  – объем пены, л.

На основе указанных характеристик был подобран пенообразователь и его оптимальная концентрация.

### **2.1.2. Исследования основных характеристик высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии и пенобетона на ее основе**

Диссертационная работа посвящена вопросам разработки высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии (ВАВС) и пенобетона на ее основе, для которых определялись различные характеристики.

**Водородный показатель (рН)** ВАВС и пенобетонных смесей на ее основе определялся рН-метром OYSTER-10<sup>7</sup>.

Определение **гранулометрического состава** вяжущей суспензии осуществлялось методом лазерной гранулометрии на приборе ANALYSETTE 22 NanoTec plus<sup>8</sup>, который позволяет производить измерения размеров частиц в диапазоне 0,01–2000 мкм, с последующим определением их процентного содержания в исследуемом материале. Особенность анализатора состоит в сочетании полупроводникового лазера с излучением зеленого цвета для измерения частиц малого размера и инфракрасного – для измерения более крупных частиц.

Размер частиц в диапазоне от 0,6 нм до 7 мкм определялся на анализаторе частиц «DelsaNano C Zeta (Potential/Submicron Size Analyzer)<sup>9</sup> методом фотонно-корреляционной спектроскопии.

Расчетный метод определения размера частиц вяжущего осуществлялся с помощью спектрофотометра Leki SS 1207<sup>10</sup>. Прибор предназначен для измерения оптической плотности, коэффициента пропускания и концентрации. Измеряемый диапазон – видимая часть спектра (от 325 до 1000 нм).

---

<sup>7</sup> Исследование выполнялось в научно-исследовательской лаборатории «Дисперсионного анализа» на кафедре «Материаловедения и технологии материалов» БГТУ им. В.Г. Шухова.

<sup>8</sup> Исследования проводились в лаборатории физико-химических исследований Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

<sup>9</sup> Исследования проводились в лаборатории кафедры композиционных материалов и строительной экологии САФУ им. М.В. Ломоносова.

<sup>10</sup> Исследования проводились в лаборатории «Синтеза и исследований наносистем, ИК-спектроскопии» на кафедре «Материаловедения и технологии материалов» БГТУ им. В.Г. Шухова.

Определение **электрофоретической активности** вяжущей суспензии проводилось на приборе лазерном анализаторе Zetatrac<sup>11</sup> (Microtrac, США), возможности которого позволяют установить значение размера частиц,  $\xi$ -потенциала и молекулярной массы частиц различных материалов. Данный анализатор использует высокочастотное переменное электрическое поле, что используется при определении подвижности частиц, заряда и их размера.

Определение фазового состава и анализ структурообразующих процессов, происходящих в алюмосиликатной суспензии, производилось с помощью методов рентгенофазового анализа (РФА), инфракрасной спектроскопии и растровой электронной микроскопии.

Количественный полнопрофильный **рентгенофазовый анализ** осуществлялся с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра серии ARL 9900 WorkStation<sup>12</sup> ARL 9900, в котором применяется излучение рентгеновской трубки с Со-анодом (параметры съемки: интервал углов дифракции  $2\theta = 8-80$ , шаг сканирования 0,02, фильтрация  $\beta$ -излучения). При этом производилась предварительная подготовка проб вяжущей суспензии: высушивание проб в естественных условиях; измельчение проб в корундовой ступке при добавлении этилового спирта до состояния тонкодисперсного порошка; перемешивание измельченных проб с эталонным образцом, в качестве которого использовался рутил; формование таблеток на автоматическом гидравлическом прессе Vaneox-40t<sup>12</sup>. Диагностирование и моделирование рентгенограмм производилось с использованием базы дифракционных данных PDF-2, программ Crystallographica SearchMatch, DDM v.1.95e.

Определение влияния модификации на вяжущую суспензию осуществлялось методом **инфракрасной спектроскопии** на приборе Vertex 70<sup>9</sup> в диапазоне от  $400 \text{ см}^{-1}$  до  $4000 \text{ см}^{-1}$ . В качестве эталонного вещества использован бромид калия (KBr). Съемка осуществлялась в режиме поглощения.

---

<sup>11</sup> Исследования проводились в лаборатории коллоидно-химических исследований на кафедре теоретической и прикладной химии БГТУ им. В.Г. Шухова.

<sup>12</sup> Дифракционные спектры получены в лаборатории «Рентгено-спектральных исследований» Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

Оценка **энергетического состояния** ВАВС производилась с помощью прибора KRUSS DSA30<sup>7</sup>, программное обеспечение которого позволяет контролировать процесс измерения контактного угла, рассчитывать свободную энергию поверхности (СЭП) твердых тел, поверхностное и межфазное натяжение жидкостей. Данный прибор оборудован автоматической системой дозирования и видеокamerой, записывающей изображение капли, которое передается на компьютер.

Изучение **структурных особенностей** пенобетона на макроуровне проводилось с использованием видеомикроскопа Nirox КН-7700, на микроуровне – по средствам электронной микроскопии с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения Mira 3 FesSem<sup>13</sup> (Tescan, Чехия) в режиме высокого вакуумного разряжения при разномасштабном увеличении.

**Реологические исследования** вяжущей суспензии и пенобетонной смеси осуществлялись на ротационном вискозиметре Rheotest RN4.1<sup>10</sup>. Построению реологических кривых предшествовало определение вязкости и сдвиговых напряжений с использованием цилиндрической измерительной системы. Исследуемое вещество подвергалось сдвигу в зазоре между вращающимся внутренним лопастным ротором и неподвижным наружным измерительным цилиндром. Время измерения составило 2 минуты, количество оборотов – 120 мин<sup>-1</sup>. Полученные результаты представлены в виде зависимостей эффективной вязкости и напряжения сдвига от градиента скорости сдвига. Подобный режим съемки и характер анализа позволяют определить тип течения исследуемой дисперсной системы и спрогнозировать поведение материала при различных технологических этапах приготовления и обработки изделий.

**Удельная поверхность** вяжущей суспензии определялась по многоточечному методу БЭТ с помощью прибора SoftSorbi-II ver.1.0<sup>7</sup>. Суть метода заключается в измерении удельной поверхности и распределения пор по объему материала за счет сравнения объемов газа, сорбируемого исследуемым образцом, и стандартным образцом. В качестве газа-адсорбата использовался азот газообразный

---

<sup>13</sup> Исследования проводились в лаборатории «Синтеза и следований нано- и микроструктур» Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

(ГОСТ 9293–74 [119]). В качестве газа-носителя применялся газообразный гелий (ТУ 0271–001–45905715–02).

Выбор оптимальных составов пенобетона на основе ВАВС осуществлялся согласно основным **физико-механическим характеристикам** материалов, которые определялись в соответствии с ГОСТ 25485–89 «Бетоны ячеистые. Технические условия» [120].

Определение **прочностных характеристик** пенобетона регулируется ГОСТ 10180–2012 [121]. Для испытаний на предел прочности при сжатии использовались образцы с размерами 70×70×70 мм, в качестве испытательной машины использовался пресс ПГМ 100<sup>14</sup>. В серии образцов, число которых составляет не менее 3, прочность определялась как среднеарифметическое значение и вычислялась с точностью до 0,1 МПа.

**Средняя плотность** образцов вычисляется в соответствии с ГОСТ 12730.1–78 [122].

**Теплопроводность** определялась по ГОСТ 30256–94 «Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности цилиндрическим зондом» на приборе ИТП-МГ4 «Зонд»<sup>14</sup> [123]. Для испытаний требуются образцы кубической формы с размером грани 100 мм. В центре делается отверстие диаметром не более 5,2 мм и глубиной до 70 мм. Результаты измерений отображаются на дисплее прибора. Электронный измеритель основан на создании нестационарного теплового режима и измерении скорости изменения температуры зонда.

Испытание пенобетона на **паропроницаемость** осуществлялось по ГОСТ 25898–2012 [124]. Методика основана на формировании стационарного потока водяного пара через исследуемый образец и определении его интенсивности.

Определение **сорбционной влажности** при относительной влажности воздуха 75 % и 97 % производится по ГОСТ 24816–2014. Испытанию подвергаются образцы произвольной формы, отобранные из срединной части материала, в количестве не менее 3 образцов одного состава [125].

---

<sup>14</sup> Исследования выполнялись на базе ИНО и ОПЦ НКМ БГТУ им. В.Г. Шухова.

**Экологическая безопасность** вяжущей суспензии оценивалась с точки зрения нескольких параметров:

- удельной эффективной активности естественных радионуклидов (ЕРН), определяемой с помощью сцинтилляционного гамма-спектрометра с программным обеспечением «Прогресс»<sup>15</sup>;
- токсичности материалов на жизнедеятельность культурных растений по параметру фитозффекта в соответствии с методикой МР 2.1.7.2297–07;
- токсичности материалов при биотестировании согласно методике «Биологические методы контроля. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и измерению плодовитости дафний».

## **2.2. Характеристики применяемых материалов**

Основные сырьевые материалы, применяемые в данной работе при разработке пенобетона, представлены высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензией на основе гранодиорита, пенообразователем, водой, модифицирующей добавкой. В работе планируется разработать вяжущую суспензию и изучить ее характеристики, поэтому в данном разделе отдельно представлены сырьевые компоненты, используемые для ее получения.

### **2.2.1. Сырье для получения высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии**

Магматические породы формируются в процессе дифференциации и кристаллизации рудоносной магмы ультраосновного, основного или щелочного состава при высокой температуре, давлении и на значительных глубинах. При остывании магмы формируется определенный кристаллический порядок различных минеральных составляющих [132, 133]. Химический состав данных пород пред-

---

<sup>15</sup> Исследования выполнялись в центре «Радиационного мониторинга» БГТУ им. В.Г. Шухова.

ставлен следующими оксидами:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Важную роль в магматических породах играет степень кислотности, согласно чему породы подразделяются на: кислые ( $>65\% \text{SiO}_2$ ), средние ( $52\text{--}65\% \text{SiO}_2$ ), основные ( $40\text{--}52\% \text{SiO}_2$ ), ультраосновные ( $<40\% \text{SiO}_2$ ). В соответствии с относительной глубиной кристаллизационных процессов выделяют основные классы магматических пород:

- интрузивные (глубинные породы), характеризующиеся полнокристаллической структурой;
- эффузивные (излившиеся породы), характеризующиеся скрыто- или мелкокристаллической структурой и большой пористостью.

К группе интрузивных кислых пород нормальной щелочности относятся граниты, гранодиориты и менее распространенные плагиограниты. Иногда, для обозначения группы пород родственных граниту, употребляется термин «гранитоиды», т.е. похожие на граниты.

Кислые породы широко распространены и составляют практически половину от общего объема магматических пород. Главными минералами кислых пород являются кварц, калиевые полевые шпаты (микроклин, ортоклаз или их пертитовые разновидности), плагиоклаз (альбит-андезин) с небольшой примесью до 15–25 % темноцветов. Из последних наиболее часто встречается биотит, реже – роговая обманка, еще реже – гиперстен и клинопироксены (авгит, диопсид).

По величине отношения щелочного полевого шпата к плагиоклазу выделяют основные разновидности кислых пород (таблица 2.1).

**Таблица 2.1** – Основные разновидности кислых пород

Отношение щелочного полевого шпата к плагиоклазу	Щелочной полевым шпат $> 2/3$	Щелочной полевым шпат и плагиоклаз от $1/3$ до $2/3$	Плагиоклаз $> 2/3$
Наименование разновидностей кислых пород	Щелочные граниты	Граниты	Гранодиориты

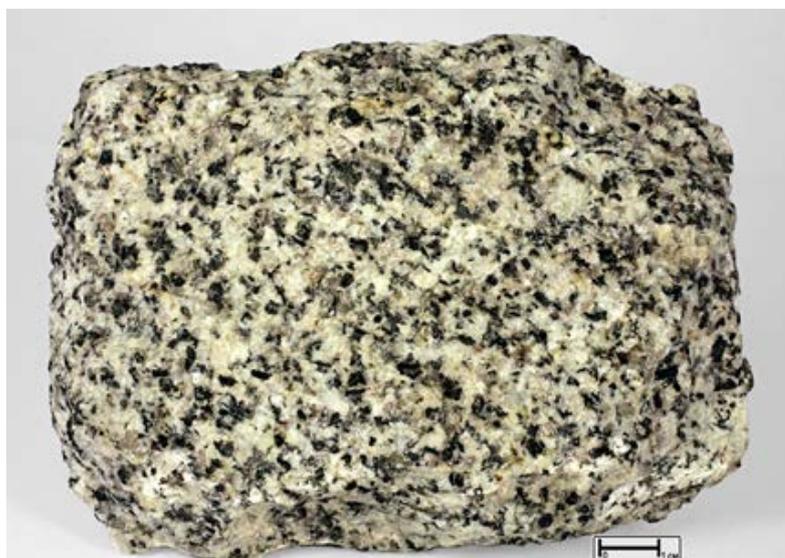
Минеральный состав гранита – кварц – 25–40 %, примерно равные количества кислого плагиоклаза (анортит (An) 10–30 %) и калишпата, темноцветы (био-

тит, мусковит, роговая обманка) – до 10 %. Акцессорные минералы: апатит, циркон.

Разновидности:

- плагиогранит – содержит плагиоклаз до 45–65 %, калиевые полевые шпаты до 10 %;
- чарнокит – темноцвет представлен гиперстеном;
- лейкогранит – содержание темноцветов не более 5 %, может присутствовать турмалин.

Гранодиориты – средне- и крупнозернистые, иногда порфировидные породы, которые отличаются от гранитов меланократовостью (большим содержанием темноцветных минералов) и меньшим содержанием кварца (рисунок 2.1).



**Рисунок 2.1** – Внешний вид гранодиорита биотитового

В них содержится темно-серый кварц (15–25 %), плагиоклаз, биотит и роговая обманка. Плагиоклаз в гранодиоритах отвечает по составу олигоклаз-андезину или андезину ( $An = 20–40 \%$ ). Он часто образует зональные вкрапленники идиоморфной формы. Из темноцветных минералов преобладает темно-зеленая роговая обманка, нередко окруженная биотитом. Изредка в гранодиоритах присутствует диопсид и гиперстен самостоятельно или в ассоциации с роговой обманкой и биотитом. В последнем случае они часто включены в роговую обманку. Гранодиориты имеют преимущественно гипидиоморфнозернистую структуру и разнообраз-

ные текстуры – однородные и неоднородные (такситовые), неориентированные и ориентированные (план-параллельные), массивные и гнейсовидные [134, 135].

В работе при разработке оптимальных составов пенобетона теплоизоляционного назначения в качестве основного вяжущего компонента применялась разработанная ВАВС на основе интрузивной породы кислого состава – гранодиорита. Получение данного вяжущего производится по технологии ВКВС при одностадийном мокром помолу сырьевых компонентов [38]. ВАВС на основе гранодиорита может позиционироваться как вяжущее вещество и эффективный модификатор. Получение пенобетона на основе ВАВС из гранодиорита ранее не рассматривалось.

Сырье, используемое для получения высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии:

1. Отсев гранодиорита Павловского комплекса гранитотидов юго-востока Воронежского кристаллического массива (рисунок 2.2). Гранодиориты залегают во вмещающих метаморфических породах – гранодиоритогнейсах Донской серии. Гранодиориты отличаются массивной текстурой и структурой от мелко- до крупнозернистой [126].

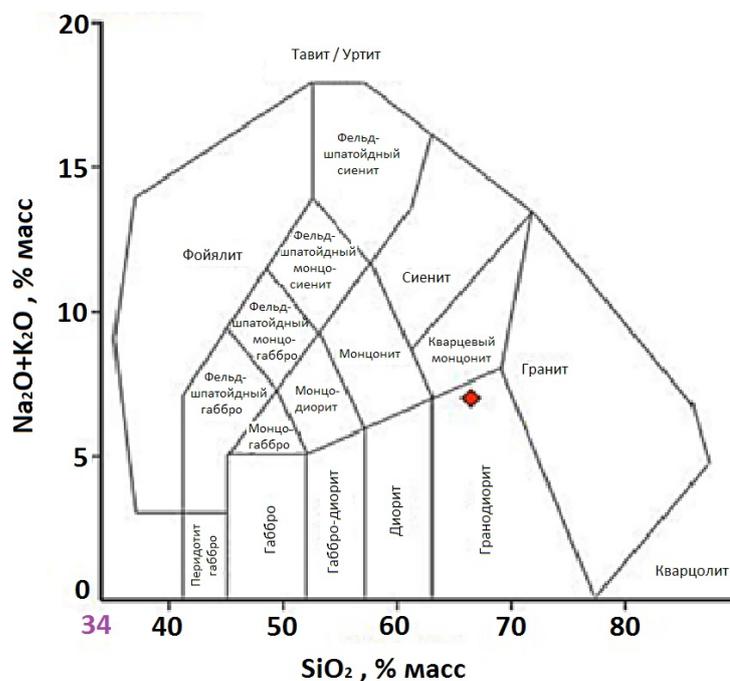


**Рисунок 2.2** – Полуметровые глыбы гранодиоритов Павловского интрузивного комплекса

Для классификации магматических горных пород в петрографии применяют различные классификационные признаки, основанные на особенностях химиче-

ского состава пород. В частности, при решении классификационных задач широко применяется, так называемая, TAS–диаграмма (Total Alkali – Silica Diagram), построенная в координатах  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  (вес. %) [127].

Химический состав гранодиорита Павловского месторождения (таблица 2.2) в координатах TAS–диаграммы находится в поле составов, соответствующего этой породе (рисунок 2.3).



**Рисунок 2.3** – Положение состава гранодиорита Павловского месторождения в координатах TAS-диаграммы (в переводе)

**Таблица 2.2** – Химический состав гранодиорита

Оксиды,	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{SO}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	ппп
Содержание, %	68,3	15,1	3,75	4,33	0,83	0,1	1,98	3,96	1,65

2. Вода (г. Белгород) имеет  $\text{pH}=7,20$  и соответствует требованиям ГОСТ 23732–2011 [128].

3. В качестве вспомогательного компонента при помолу вяжущей суспензии использовалось жидкое стекло натриевое, удовлетворяющие требованиям ГОСТ 13078–81 (таблицы 2.3) [129].

**Таблица 2.3** – Основные характеристики жидкого стекла натриевого

Наименование показателя	Значение
Внешний вид	Густая жидкость желтого или серого цвета
Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	1,45–1,50
Массовая доля SiO <sub>2</sub> , %	22,7–36,7
Массовая доля Na <sub>2</sub> O/K <sub>2</sub> O, %	7,9–13,8
Силикатный модуль	2,3–3,6
Массовая доля нерастворимого в воде остатка не более, %	1,8

### 2.2.2. Пенообразующие добавки

В работе производился комплекс исследований по подбору оптимального типа пенообразующей добавки для бесцементных минеральных вяжущих систем. В работе использовались различные типы пенообразователей, а именно синтетические – Пеностром и ПБ–Люкс и протеиновые – Reniment SB31L, Foamin, GreenFroth.

«Пеностром» – биоразлагаемая пенообразующая добавка, получаемая согласно ТУ 2481-001-22299560-99 (производитель ООО «Щит», Белгородская область). Относится к классу малотоксичных промышленных веществ. Рабочая концентрация раствора пенообразователя определяется видом продукции и компонентов, а также типом применяемого оборудования. Для получения пены низкой кратности используют дозировку 0,1–2 % от массы воды (таблице 2.4).

**Таблица 2.4** – Основные свойства пенообразователя «Пеностром»

Показатель	Значение
Внешний вид	Коричневая жидкость
Водородный показатель (рН)	7,5–10
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	1020–1090
Кратность пены	10
Устойчивость пены, мин.	12

Пенообразователь ПБ–Люкс – водный раствор смеси анионоактивных ПАВ со стабилизирующими и функциональными добавками (таблица 2.5). Он совме-

стим с различными добавками, которые используют в производстве пенобетона. Объемная концентрация пенообразователя варьируется от 2,0 % до 4,5 %.

**Таблица 2.5** – Основные свойства пенообразователя ПБ-Люкс

Показатель	Значение
Внешний вид	Однородная жидкость от светло-желтого до коричневого цвета
Водородный показатель (рН)	8,0–10,5
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	1040–1100
Кратность пены	20
Устойчивость пены, мин.	30

Пенообразователь Reniment SB31L (Германия) имеет протеиновую основу и предназначен для производства пенобетонов различных плотностей (таблица 2.6).

**Таблица 2.6** – Основные свойства пенообразователя Reniment SB31L

Показатель	Значение
Внешний вид	Жидкость темно-коричневого цвета
Водородный показатель (рН)	8,0–10,5
Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	1100–1130
Кратность пены	9
Устойчивость пены, мин.	100

Пенообразователь FoamIn-C (Италия) характеризуется способностью работы не только при обычных концентрациях, но и на низкоконтрированных растворах, что приводит к значительной экономии (таблица 2.7).

**Таблица 2.7** – Основные свойства пенообразователя FoamIn-C

Показатель	Значение
Внешний вид	Темная жидкость
Водородный показатель (рН)	8,0–10,0
Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	1100–1150
Кратность пены	15
Устойчивость пены, мин.	55

Пенообразователь GreenFroth зарубежного производства (Италия). В зависимости от состава имеет разновидности. GreenFroth классический получен на животной основе, а GeenFroth V – на растительной (таблица 2.8). GreenFroth экологически безопасен за счет отсутствия агрессивных химических компонентов, что исключает вред здоровью человека и состоянию окружающей среды.

**Таблица 2.8** – Основные характеристики пенообразователя GreenFroth

Параметр	GreenFroth классический	GreenFroth V
Внешний вид	Однородная темно-коричневая жидкость	
	более темная	менее темная
Основа	животный белок	растительный белок
Плотность, при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	1100	1000
Водородный показатель (рН)	8,0–10,0	8,0–10,0
Кратность пены	25	11
Устойчивость пены, мин.	23	115

При выполнении исследований стойкости пены в поризованном растворе дополнительно использовались наноструктурированное вяжущее на основе кварцевого песка (таблица 2.9) и цемент марки ЦЕМ I 42,5 Н ЗАО «Белгородский цемент» (таблица 2.10, 2.11).

**Таблица 2.9** – Свойства наноструктурированного вяжущего на основе кварцевого песка

Наименование показателя	Единица измерения	Нормируемое значение	Фактическое значение
<b>НВ в естественном состоянии (суспензия)</b>			
Остаток на сите № 0063	%	Не более 1	0,7
Вязкость	Па·с	Не более 25	24
рН среды	рН	7–10	7,7
Влажность	%	12–20	19
<b>НВ затвердевшее</b>			
Предел прочности при сжатии	МПа	Не менее 3	3,4
Предел прочности при изгибе	МПа	Не менее 1,5	1,5
Плотность	кг/м <sup>3</sup>	2000–2250	2100
Удельная эффективность естественных радионуклидов	Бк/кг	Не более 370	235

**Таблица 2.10** – Химический состав цементного клинкера

Содержание оксидов, масс. %						
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	прочее
22,05	5,11	4,38	66,43	0,48	0,23	1,32

**Таблица 2.11** – Расчетный минералогический состав цементного клинкера

Минералогический состав клинкера, %				
C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	прочее
61,9	17,2	6,8	13,5	0,6

### 2.2.3. Модифицирующие добавки

При подборе модификаторов применялись триполифосфат натрия (таблица 2.12), соответствующий ГОСТ 13493–86 [130], и поливиниловый спирт ПВС (таблица 2.13), удовлетворяющий требованиям ГОСТ 10779–78 [131], производитель ОАО «Невинномысский Азот» (Ставропольский край).

**Таблица 2.12** – Характеристики триполифосфата натрия

Показатель	Значение
Внешний вид	Порошок белого цвета
Массовая доля P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %, не менее	57
Массовая доля нерастворимых в воде веществ, %, не более	0,1
pH 1-% водного раствора	9,4–10
Остаток на сите 025, %, не менее	97

**Таблица 2.13** – Основные технические характеристики поливинилового спирта

Основные показатели	Значения
Марка	ПВС-18/11
Динамическая вязкость, кПа·с	16,0–19,0
Массовая доля летучих веществ, %, не более	4,0
Массовая доля ацетатных групп, %	10,0–11,4
Концентрация водородных ионов (pH)	6–7
Растворимость в воде, %, не менее	99,8
Массовая доля ацетата натрия, %, не более	2,0

### 2.3. Выводы

1. При получении пенобетона неавтоклавного твердения использовались сырьевые материалы: высококонцентрированная алюмосиликатная вяжущая суспензия на основе гранодиорита, пенообразователь, вода, модифицирующая добавка.

2. Разработка оптимальных составов пенобетона на основе ВАВС из гранодиорита производилась на основании результатов контроля сырьевых и синтезированных материалов на современном оборудовании с использованием признанных и стандартных методик и методов: электронно-микроскопического анализа, инфракрасной спектроскопии, рентгенофазового анализа, реотехнологического анализа, гранулометрического анализа, метода БЭТ, термодинамического метода, определения содержания естественных радионуклидов и токсичности материалов по параметру фитотоксичности и на биотестировании. Основные характеристики пенобетона определялись в соответствии с требованиями нормативно-технической документации.

### **3. СВОЙСТВА ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ ВЯЖУЩЕЙ СУСПЕНЗИИ НА ОСНОВЕ ГРАНОДИОРИТА КАК СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЯЧЕИСТЫХ КОМПОЗИТОВ**

Применение высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии на основе гранодиорита в качестве основного вяжущего компонента, в частности при производстве ячеистых бетонов, ранее не рассматривалось. В связи с этим целесообразно подробно изучить и проанализировать основные характеристики данного вида продукта. Размер частиц является активной переменной, определяющей в совокупности с другими параметрами общее состояние системы. В связи с этим определение дисперсности материалов, а также энергетического и электрокинетического состояний относится к основополагающим факторам анализа и оценки систем. Предполагается рассмотреть механизм структурообразования и твердения вяжущего на основе гранодиорита. Планируется, что разработка алюмосиликатной вяжущей суспензии и ее использование при получении пенобетонных композитов позволит расширить номенклатуру изделий и повысить их качество.

#### **3.1. Технологические особенности получения высококонтрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии**

С учетом свойств и геолого-морфологических основ кристаллические породы кислого состава, а именно гранодиориты как представитель группы пород родственных граниту, представляют интерес с точки зрения получения высококонцентрированного алюмосиликатного вяжущего. Сырье отличается полиминеральным составом с определенным содержанием полевых шпатов, предрасположенных в процессе механохимического синтеза в более короткие сроки выходить в раствор с образованием тонкодисперсной коллоидной фракции. В свою очередь,

данная составляющая является связующим звеном и отвечает за процессы твердения всей массы.

Особенности получения и конечных характеристик вяжущего на основе гранодиорита определяют необходимость проведения модификации системы, и, как следствие, подбора оптимального модифицирующего компонента, его концентрации и способа введения. Планируется указанные технологические операции ориентировать на поиск путей повышения эффективности бесцементных поризованных материалов.

При выборе технологии получения ВАВС аналогом выступает разработка алюмосиликатного кислотостойкого вяжущего на основе гранита [70]. Технология его получения заключается в одностадийном механохимическом синтезе в водной среде гранитного отсева. При этом сырье разделяли на три размерные фракции: больше 1,25 мм; 0,315–1,25 мм и менее 0,315 мм. В виду того что различные фракции отличаются небольшими вариациями состава, автором для получения вяжущего применялась средняя фракция. Процесс помола осуществлялся в шаровой мельнице в течение 12 часов. Далее технологический процесс представлен смешением алюмосиликатной суспензии с кремнефтористым натрием, используемым в качестве инициатора твердения, в течение 5 минут. После вводился щелочной компонент – жидкое стекло с силикатным модулем 2,6–3,0. Время перемешивания составило 3 минуты. Модифицирующие агенты выбраны для повышения кислотостойкости вяжущего. К тому же реология данных систем не позволяет его использовать в качестве вяжущего вещества в материалах ячеистой структуры. Поэтому для получения ВАВС выбраны другие модификаторы, а именно триполифосфат натрия, как пластифицирующий компонент, и жидкое стекло.

При выборе оптимально рационального способа получения ВАВС гранодиоритовый отсев аналогичным образом был разделен на три фракции. Помол осуществлялся одностадийно в лабораторной шаровой мельнице в течение 12 часов. Рассматривались следующие технологические случаи (рисунок 3.1):

1. Использовалось гранодиоритовое сырье средней фракции (0,315–1,25 мм). На первой стадии помола загружались гранодиорит и вода, а также дополнительно вводилось жидкое стекло в количестве 0,5 %. Для повышения пластичности системы на завершающей стадии механоактивации вводился триполифосфат натрия (0,1 %).



**Рисунок 3.1** – Способы получения ВАВС

2. Использовалось сырье двух более крупных фракций, т.е.  $> 0,315$  мм. Мелкая фракция  $<0,315$  мм представляет собой пылевидный отход с большим содержанием слюдыстым минералов. Их большое количество отрицательно влияет на ход помола, т.к. слюдыстые минералы в виду низкой прочности быстро размалываются, и происходит замедление процесса измельчения остальных пород и повышение общей продолжительности помола. В качестве модифицирующего компонента использовалось жидкое стекло, вводилось аналогично на начальной стадии. Триполифосфат натрия не использовался, в виду того что непосредственно в процессе получения вяжущего его применение не приводит к значительному изменению подвижности, и является мало эффективным.

3. Использовалась крупная фракция отсева ( $>1,25$  мм). Модификатор – жидкое стекло.

Для ВАВС, полученной тремя различными способами, определялись остаток на сите, плотность, концентрация твердой фазы (таблица 3.1).

**Таблица 3.1** – Основные характеристики ВАВС, полученной различными способами

Способ получения	Остаток на сите, %	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Концентрация твердой фазы	Пористость, %
1	Менее 1	1970	0,75	13–15
2	Менее 1	2080	0,79	13–15
3	Менее 1	1960	0,75	13–15

Согласно полученным данным все пробы алюмосиликатного суспензии удовлетворяют требованию по остатку на сите (менее 1 %), имеют плотность суспензии 1960–2080 кг/м<sup>3</sup>, концентрация твердой фазы находится в пределах 0,75–0,79, пористость 13–15 %. Таким образом, ВАВС в суспендированном состоянии вне зависимости от способа получения имеет близкие значения основных характеристик.

При оценке фракционного распределения сырья учитывалось также содержание в каждой фракции слоистых алюмосиликатов, негативно влияющих на процесс механохимического синтеза суспензии. Минимальное количество слоистых алюмосиликатов (биотита) содержится в пробе с фракционным распределением более 1,25 мм (таблица 3.2).

**Таблица 3.2** – Минералогический состав трех фракций гранодиоритового отсева

Минералы	Фракция >1,25 мм	Фракция 0,315–1,25 мм	Фракция <0,315 мм
Кварц	25	31,96	27,83
Плагиоклаз	67,28	55,89	54
Биотит	3,22	6,66	9,43
Роговая обманка	4,5	5,49	8,74

В связи с этим целесообразно применять способ получения ВАВС № 3, в котором используется только крупная фракция гранодиоритового отсева и жидкое

стекло натриевого состава. Следует отметить, что, как правило, в настоящее время намечена тенденция увеличенного выхода отсева дробления, который не нашел активной реализации, и складывается в отвалы. Таким образом, происходит рациональная утилизация отходов производства щебня за счет использования, с одной стороны, более крупной фракции при получении строительных материалов, и с другой – применение крошки в дорожном строительстве. Выбор модификатора имеет как технологический, так и экономический эффект.

### **3.2. Оценка энергетического состояния высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии на основе гранодиорита**

Высокодисперсные материалы благодаря размерным эффектам (деформация и разрушение кристаллической решетки, разрыв межмолекулярных связей, интенсификация броуновского движения и пр.), как правило, обладают избыточной поверхностной энергией и высокой реакционной способностью [136, 137].

Как отмечают авторы [138], увеличение общей площади границы раздела фаз и интенсивности их взаимодействия на этой границе посредством измельчения твердого вещества является эффективным инструментом управления структурообразованием материала, который обеспечивает усреднение химического состава дисперсной фазы, а также увеличение свободной энергии поверхности раздела фаз.

В связи с этим в качестве параметра управления процессами формирования качества материалов могут быть использованы критерии оценки свойств составляющих компонентов. Если речь идет о микро- и нанодисперсном состоянии, то необходимо провести анализ его энергетических характеристик. Авторы [139–142] для данных целей предлагают использовать классические основы термодинамики.

Так, высококонцентрированное алюмосиликатное вяжущее является полифракционным материалом в диапазоне от микро- до наноразмеров и характеризу-

ется высокоразвитой межзерновой поверхностью, являющейся фактором свободной поверхностной энергии.

На основе ранее известных методов [139] в работах [46, 143] рассмотрена возможность оценки энергетического состояния наноструктурированного вяжущего на основе кварцевого сырья. В результате дальнейшего поиска оптимальной термодинамической модели в работах [138, 144] предложены математические инструменты, где основной характеристикой энергетического состояния системы представлена величина свободной поверхностной энергии ( $E_s$ ).

В данной диссертационной работе проведен комплекс исследований по определению энергетического состояния высококонцентрированного алюмосиликатного вяжущего на основе гранодиорита. Таким образом, расширяются знания в области применения материалов на основе негидратационных систем, в качестве которых рассматриваются бесцементные вяжущие различной топогенетической принадлежности.

Расчет термодинамических функций состояния высокодисперсной системы основывается на классических законах термодинамики [145–147]. Так, известно, что свободная поверхностная энергия высокодисперсной системы  $E_s$  равна:

$$E_s = \sigma \cdot S_{уд} \quad (3.1)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение (напряжение) твердой фазы (свободная поверхностная энергия единицы поверхности), численно равно работе образования единицы поверхности.

Величина  $E_s$  характеризует свободную поверхностную энергию, величина которой возрастает за счет образования дополнительной поверхности в процессе дезинтеграции сырья.

Путем преобразования уравнения (3.1) авторы [138] предлагают следующее математическое выражения для количественного расчета изменения свободной поверхностной энергии системы ( $\Delta E_s$ ) при механоактивации сырья переменного состава:

$$\frac{\Delta E_s}{E_{s,0}} = (1 - \delta\sigma) \left( \frac{S_{уд}}{S_{уд,0}} \right) - 1, \quad (3.2)$$

где  $\delta$  – относительное изменение величины; индекс «0» обозначает начальное состояние системы, т.е. в данном конкретном случае, после 3 часов помола.

Отношение  $\Delta E_s/E_{s,0}$  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.

Для проработки данного вопроса в работах коллектива под руководством А.М. Айзенштадта рассмотрено влияние химических превращений компонентов на высокодисперсную систему в результате разрушения кристаллической решетки, что приводит к изменению ее поверхностного натяжения.

Королевым Е.В. [138] учтена взаимосвязь удельной поверхности и геометрических параметров частиц в следующем математическом выражении:

$$\frac{\Delta E_s}{E_{s,0}} = (1 - \delta\sigma) \left( \frac{d_0}{d} \right) - 1, \quad (3.3)$$

где  $d$  – средний размер частиц.

$$\text{Значение } \delta\sigma \text{ рассчитывается по формуле } \delta\sigma = \frac{\sigma_i - \sigma_0}{\sigma_0}. \quad (3.4)$$

Однако, в общих случаях, когда поверхностное натяжение может, как увеличиваться, так и уменьшаться (например, за счет химических превращений), необходим знак «+». Вместе с тем, для расчета по формуле 3.3 необходимы сведения о формах частиц, поэтому, на наш взгляд, более удобной зависимостью для расчета является выражение

$$\frac{\Delta E_s}{E_{s,0}} = (1 + \delta\sigma) \left( \frac{S_{уд}}{S_{уд,0}} \right) - 1, \quad (3.5)$$

Таким образом, для оценки энергетического состояния поверхности образцов ВАВС определялись и рассчитывались термодинамические параметры и характеристики: краевой угол смачивания, поверхностное натяжение, свободная поверхностная энергия.

Для проведения экспериментальных исследований в процессе помола производился дополнительный отбор проб вяжущего. Первая проба представляет со-

бой систему после 3 часов помола, более ранний отбор нецелесообразен в виду высокой начальной плотности и прочности исходной горной породы. Максимальное время помола, согласно ранее выполненным работам по разработке и исследованию вяжущего данного типа [38, 46–48], составляло 14 часов. Таким образом, длительность помола сырья, при которой происходил отбор проб, представляет собой следующую последовательность: 3, 5, 7, 9, 11, 13 и 14 часов.

Оценка энергетического состояния производилась по средствам современной установки KRUSS DSA30, предназначенной для определения краевого угла и поверхностного (межфазного) натяжения. Ранее рассмотрена состоятельность применения метода ОБПК (метод назван в честь ученых Оунса, Вендта, Рабея и Кьельбле) для управления процессами формирования качества строительных материалов с учетом состояния поверхности дисперсного минерального сырья [46, 143]. В его основу положено разделение поверхностного натяжения на дисперсионную и полярную составляющие. Дисперсионная составляющая, в основном, формируется за счет сил Ван-дер-Ваальса, а также других неспецифических взаимодействий. Полярная составляющая включает водородные связи и сильные взаимодействия. В связи с этим метод связан с функциональным выражением:

$$\frac{\sigma_L(\cos \theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_L^D}} = \frac{\sqrt{\sigma_S^P} \sqrt{\sigma_L^P}}{\sqrt{\sigma_L^D}} + \sqrt{\sigma_S^D}, \quad (3.6)$$

где  $\sigma_L$  – поверхностное натяжение рабочих жидкостей;  $\sigma_L^D$  – дисперсионная составляющая поверхностного натяжения рабочих жидкостей;  $\sigma_L^P$  – полярная составляющая поверхностного натяжения рабочих жидкостей;  $\sigma_S^D$  – дисперсионная составляющая поверхностного натяжения исследуемого материала;  $\sigma_S^P$  – полярная составляющая поверхностного натяжения исследуемого материала;  $\theta$  – краевой угол смачивания исследуемого материала.

Графическое представление зависимости

$$\frac{\sigma_L(\cos \theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_L^D}} = f\left(\frac{\sqrt{\sigma_S^P}}{\sqrt{\sigma_L^D}}\right) \quad (3.7)$$

имеет линейный характер. Соответствующие точки, а именно угловой коэффици-

ент прямой, отвечают значению полярной составляющей поверхностного натяжения, а пересечение прямой с вертикальной осью – дисперсионной составляющей [148, 149].

Поверхностное натяжение исследуемого материала с учетом двух составляющих определяется:

$$\sigma_s = \sigma_s^P + \sigma_s^D . \quad (3.8)$$

На первом этапе исследований определялись значения поверхностного натяжения рабочих жидкостей с известными из справочной литературы значениями полярной и дисперсионной составляющих, в качестве которых были выбраны дистиллированная вода, этиленгликоль, декан, этанол (таблица 3.3) [46]. Температура окружающей среды составляла  $23 \pm 1$  °С.

**Таблица 3.3** – Поверхностное натяжение рабочих жидкостей

Рабочие жидкости	$\sigma_L$ , мН/м	$\sigma_L^P$ , мН/м	$\sigma_L^D$ , мН/м
Вода	72,8	51,0	21,8
Этиленгликоль	48,8	16,0	32,8
Декан	23,8	0	23,8
Этанол	21,4	2,6	18,8

Вторым этапом работы являлась подготовка проб. Она представлена формированием образцов вязущей суспензии в виде таблеток и последующей их сушки в естественных условиях до достижения постоянной массы. Определение краевого угла смачивания осуществлялось методом «лежащей» капли, при котором на поверхность пробы наносилась капля рабочей жидкости, момент первого контакта капли и поверхности материала фиксировался на видео. После установления базовой линии и соответствующих программных действий производился расчет краевого угла смачивания (таблица 3.4). Для расчета поверхностных натяжений использовалось среднее арифметическое значение трех максимально сходящихся результатов краевого угла смачивания поверхности образца.

**Таблица 3.4** – Значение краевого угла смачивания затвердевших образцов в зависимости от типа рабочей жидкости и времени помола ВАВС на основе гранодиорита

Продолжительность помола, ч.	3	5	7	9	11	13	14
Рабочая жидкость	Угол смачивания $\theta$ , $\pm 2,15^\circ$						
Вода	14,40	26,27	18,27	22,40	13,72	16,47	20,28
Этиленгликоль	41,93	46,82	47,13	37,80	51,07	38,08	36,30
Декан	13,57	13,18	13,70	12,12	12,30	12,75	11,20
Этанол	17,53	18,20	17,10	18,87	16,53	17,30	18,47

В результате эксперимента установлено, что для всех серий функциональная зависимость (3.7) имеет линейный характер с высоким значением коэффициента достоверности аппроксимации (0,91–0,93) (таблица 3.5), что подтвердило достоверность применяемой математической модели.

**Таблица 3.5** – Функциональная зависимость  $\cos\theta=f(\sigma_{ж})$  вяжущей системы при разных стадиях помола

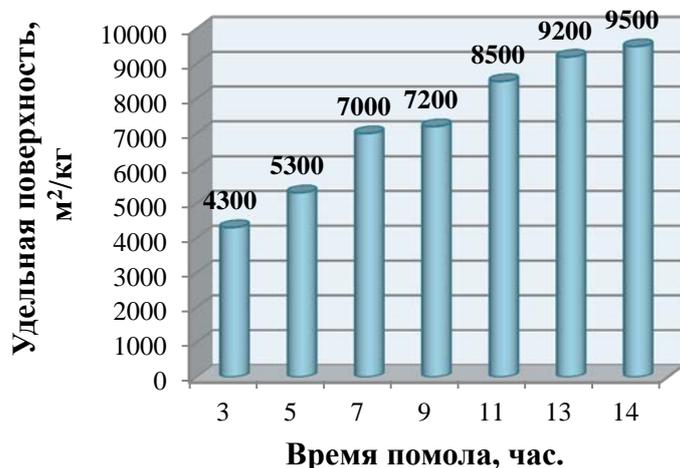
Время помола, ч.	Уравнение функциональной зависимости	Коэффициент $R^2$
3	$y = 7,36x + 3,32$	$R^2 = 0,93$
5	$y = 6,96x + 3,37$	$R^2 = 0,92$
7	$y = 7,24x + 3,29$	$R^2 = 0,92$
9	$y = 7,13x + 3,43$	$R^2 = 0,93$
11	$y = 7,35x + 3,21$	$R^2 = 0,91$
13	$y = 7,30x + 3,37$	$R^2 = 0,93$
14	$y = 7,20x + 3,43$	$R^2 = 0,93$

Представленные обработанные данные позволили рассчитать поверхностное натяжение высокодисперсной вяжущей системы при различных временных этапах ее получения (таблица 3.6).

**Таблица 3.6** – Значение поверхностного натяжения затвердевших проб ВАВС на различных временных этапах получения

Время помола, ч.	$\sigma_s \cdot 10^3$ , Н/м	$\sigma_s^P \cdot 10^3$ , Н/м	$\sigma_s^D \cdot 10^3$ , Н/м
3	65,2	54,2	11,0
5	59,8	48,4	11,4
7	63,2	52,4	10,8
9	62,6	50,8	11,8
11	64,3	54,0	10,3
13	64,7	53,3	11,4
14	63,6	51,8	11,8

Определена размерность частиц нанодисперсной составляющей вязущего на разных этапах помола, результаты которой получены на приборе DelsaNano C. В качестве растворной жидкости применялась дистиллированная вода. Для достоверности результатов каждая проба снималась несколько раз, и определено усредненное их значение (таблица 3.7).



**Рисунок 3.2** – Зависимость удельной поверхности образцов ВАВС от времени помола

характеризуется растущей удельной поверхностью в диапазоне 4300–9500 м²/кг в виду одностадийной технологии получения (таблица 3.7, рисунок 3.2).

Более подробно представлены результаты расчета  $\Delta E_s/E_{s,0}$  для исследуемых высокодисперсных систем при различном времени помола (таблица 3.7).

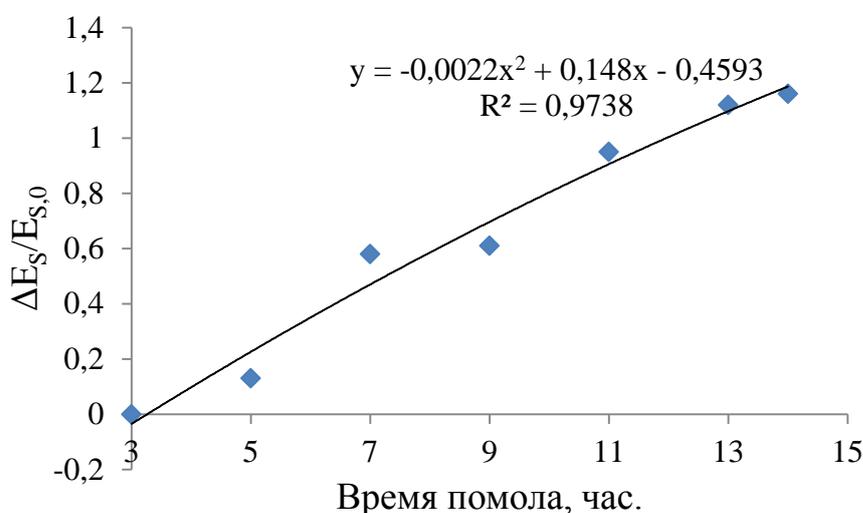
**Таблица 3.7** – Результаты расчета энергетических параметров поверхности ВАВС

Время помола Т, час.	$\sigma$ , мН/м	d, нм	$S_{уд}$ , м²/кг	$\Delta E_s$ , кДж/кг	$\Delta E_s/E_{s,0}$	$\frac{d(\Delta E_s/E_{s,0})}{dT}$ *
3	65,2	523±89	4300	3,80	0	0
5	59,8	441±112	5300	4,29	0,13	0,065
7	63,2	325±93	7000	5,99	0,58	0,225
9	62,6	370±82	7200	6,10	0,61	0,015
11	64,3	336±68	8500	7,40	0,95	0,17
13	64,7	354±87	9200	8,05	1,12	0,085
14	63,6	271±48	9500	8,18	1,16	0,04

\* С целью нахождения оптимума представлены данные значения, которые указывают на изменение относительной свободной поверхностной энергии системы в зависимости от времени помола.

Для расчетов необходимы значения активной удельной поверхности образцов, определяемой с использованием прибора серии Sorbi-MS. В данном случае измерения осуществлялись по методу БЭТ с учетом структурных элементов в виде пор и каналов. Алумосиликатная вязущая суспензия характе-

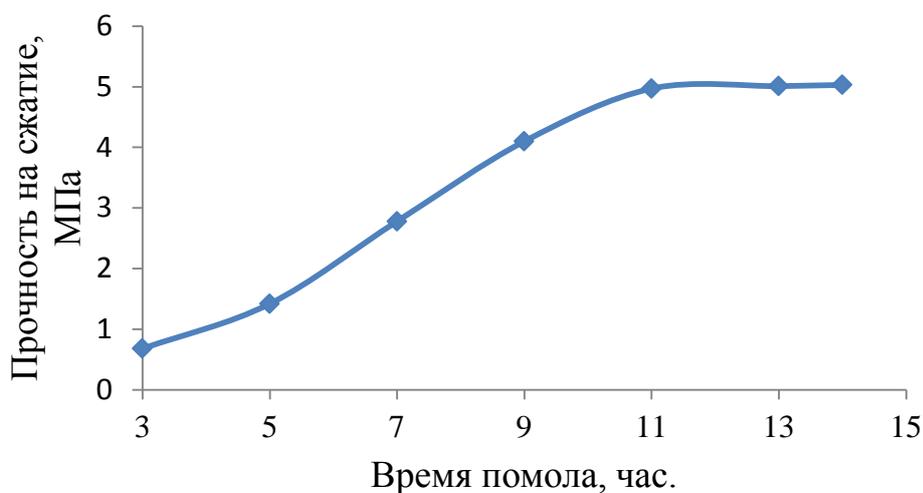
Значение относительного изменения свободной поверхностной энергии  $\Delta E_s/E_{s,0}$  может быть как отрицательным, так положительным. В нашем случае представленная зависимость  $\Delta E_s/E_{s,0}=f(T)$  с высоким значением коэффициента достоверности аппроксимации (0,97) имеет положительные значения (рисунок 3.3) и показывает рост активности и способности к трансформационным превращениям. К тому же следует отметить, что увеличение продолжительности помола более 13 часов не приводит к активации системы. Дополнительно для нахождения оптимума рассчитано выражение  $\frac{d(\Delta E_s/E_{s,0})}{dT}$ , характеризующее величину изменения относительной свободной поверхностной энергии в зависимости от времени помола (таблица 3.7). Она показывает два экстремума, приходящиеся на 7 и 11 часов. Первый экстремум характеризуется более высоким значением, что связано с разрушением кристаллической решетки и, за счет высокой энергии, последующей конгломерации частиц. Вторая точка экстремума связана с разрушением образовавшихся конгломератов.



**Рисунок 3.3** – Зависимость относительного изменения свободной поверхностной энергии от времени помола ВАВС на основе гранодиорита

Данный вывод подтверждает результаты физико-механических испытаний образцов суспензии, высушенных в естественных условиях в течение 7 суток (рисунок 3.4). С увеличением времени механоактивации отмечается рост прочностных характеристик, достигая максимума на 11 часах, после которых значения

практически не изменяются, что связано с прекращением активации системы после указанного времени.



**Рисунок 3.4** – Зависимость предела прочности при сжатии от времени помола ВАВС на основе гранодиорита

Таким образом, наиболее рациональное время механоактивации гранодиоритового сырья – 11 часов, после которого наблюдается тенденция уменьшения (или убывания) скорости роста относительного изменения свободной поверхностной энергии, а затраты времени и энергии на дальнейший процесс помола являются неэффективными.

Можно для сравнения рассмотреть другую модель, в которой мерой направленности и самопроизвольности возможных трансформационных превращений в системе является величина изобарно-изотермического потенциала (изменение энергии Гиббса)  $\Delta G$ . Традиционно используется молярная величина данного параметра, однако если анализируемый объект имеет сложный химический состав, как в данном случае природное минеральное сырье, удобнее использовать удельную массовую величину. Если изобарно-изотермический потенциал имеет отрицательное значение ( $\Delta G < 0$ ), то система трансформационно неустойчива, если положительное ( $\Delta G > 0$ ), то система имеет стабильное состояние. Равновесное состояние, которое можно изменить внешними параметрами, характеризуется постоянным изобарно-изотермическим потенциалом ( $\Delta G = 0$ ).

Более подробное данная модель оценки энергетического состояния вещества представлена в работе [46]. Изобарно-изотермический потенциал определяется:

$$\Delta G_s = \Delta \sigma + \sigma_{II} \ln \frac{S_{уд}^{II}}{S_{уд}^I}. \quad (3.9)$$

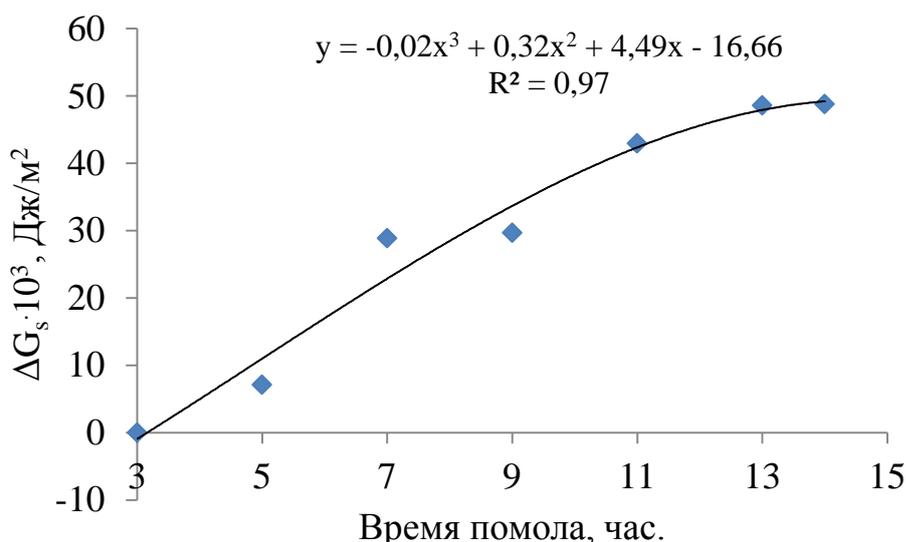
Изменения величины энергии Гиббса ( $\Delta G_s$ ) поверхности алюмосиликатной вяжущей суспензии, сопоставляемые с начальной временной стадией (3 часа помола для 500-литровой шаровой мельницы), представляют собой отображение процесса изменения избыточной поверхностной энергии, расходуемой системой на образование прочных физических и химических связей.

Анализ результатов влияния времени помола вяжущего на значение изобарно-изотермического потенциала показывает, что величина изменения энергии Гиббса на всем временном интервале помола характеризуется положительным значением (таблица 3.8, рисунок 3.5). Данная функциональная зависимость описывается полиномом третьей степени с высоким значением достоверности аппроксимации (0,98) и показывает, что активные изменения изобарно-изотермического потенциала системы происходят в первые 11 часов помола. Причем, положительная величина  $\Delta G$  свидетельствует о стабильном состоянии получаемой затвердевшей системы и прекращении механоактивационных процессов.

**Таблица 3.8** – Значение изменения энергии Гиббса затвердевших проб ВАВС на основе гранодиорита

Время помола, ч.	3	5	7	9	11	13	14
$\Delta G_s \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	0	7,11	28,87	29,68	42,96	48,63	48,82

В естественном суспендированном состоянии алюмосиликатное вяжущее отличается формированием активных связей, что происходит практически на протяжении всего помола и достигает максимума в результате механоактивации при 11 часах. При дальнейшем помолу влияния на активность системы в целом не происходит.



**Рисунок 3.5** – Зависимость значения изобарно-изотермического потенциала от времени помола ВАС на основе гранодиорита

Данная функциональная зависимость (рисунок 3.5) имеет аналогичный ход кривой относительного изменения свободной поверхностной энергии (рисунок 3.3), что подтверждает сопоставимость результатов.

Определение и оценка энергетического состояния полидисперсных и полиминеральных бесцементных вяжущих систем позволяет обосновать сокращение продолжительности помола сырья за счет достижения высокого значения активности. В связи с чем, дальнейшее механическое воздействие нецелесообразно. В результате стало возможным оптимизировать технологический процесс получения высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии на основе гранодиорита, выявив наиболее эффективные временные параметры.

### **3.3. Анализ характеристик высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии на различных этапах получения**

Технологическое описание получения алюмосиликатного вяжущего на основе гранодиорита представлено в п. 3.1. Длительность помола составила 11 часов, в процессе помола определялись начальные параметры, демонстрирующие нормальное протекание процесса измельчения сырьевой породы (температура,

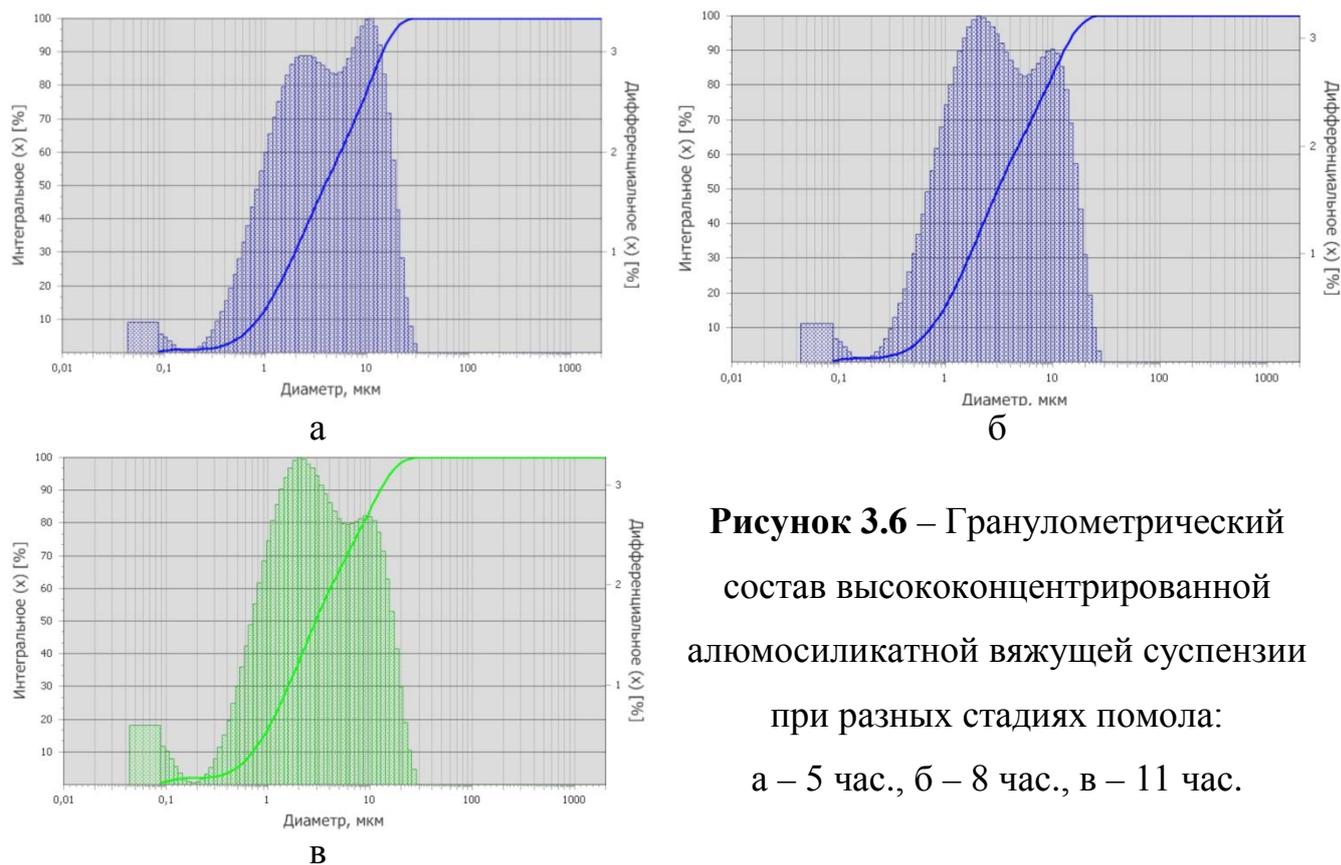
pH, остаток на сите). Для анализа характеристик ВАВС целесообразно провести дополнительное исследование суспензии вяжущего. В процессе механоактивации отбирались пробы, а именно после 5, 8 и 11 часов помола. Выбор указанных временных интервалов связан с поэтапным исследованием на протяжении всего цикла диспергации.

### **3.3.1. Гранулометрический анализ высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии на различных этапах получения**

Определение гранулометрического состава осуществлялось с помощью лазерного анализатора размеров частиц ANALYSETTE 22 NanoTec plus, диапазон измерения которого находится в интервале 0,01–2000 мкм. В качестве растворителя использовалась дистиллированная вода.

Согласно полученным результатам (приложение 1–3) характер распределения частиц вяжущего на основе гранодиорита на всех исследуемых этапах помола отличается бимодальностью с выраженным присутствием определенного количества фракции с размером менее 100 нм, которое растет с увеличением времени механоактивационного воздействия (рисунок 3.6). В пробах ВАВС присутствуют два пика, приходящиеся на 2 и 10 мкм. И в зависимости от продолжительности помола максимальное содержание частиц меняется.

Проба ВАВС после 5 часов помола имеет максимальный пик при значении диаметра частиц 10 мкм. Количество ультрадисперсной фракции (менее 100 нм) достигает почти 10 %. Характер распределения частиц пробы при 8 часах помола несколько меняется, и пик уже приходится на 2 мкм. При этом отмечается незначительный рост количества фракций нанодисперсной размерности. Последняя проба (11 часов помола вяжущего) характеризуется переходом размера частиц в меньшую область, что связано с достаточно долгим временем измельчения, начальными процессами химического растворения алюмосиликатного сырья с образованием коллоидной компоненты. При этом ультрадисперсная фракция увеличивается примерно в 2 раза.



**Рисунок 3.6** – Гранулометрический состав высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии при разных стадиях помола:  
а – 5 час., б – 8 час., в – 11 час.

Полученные данные подтверждают наличие определенного количества ультрадисперсной фракции в системе алюмосиликатного вяжущего. Данный характер распределения частиц связан с одностадийностью технологии его получения.

Дисперсионный анализ алюмосиликатного вяжущего дополнен. Для этого производилось определение размера частиц ВАВС турбидиметрическим методом, который основан на измерении интенсивности света, проходящего через кювету с исследуемым материалом. Метод базируется на светорассеянии, поэтому применяется только для «белых» зелей, т.е. неокрашенных дисперсных систем [150, 151].

Теория расчета размеров частиц основана на следующем:

– использование эмпирического уравнения Геллера:

$$D = k\lambda^{-n} \quad (3.10)$$

где  $D$  – оптическая плотность раствора,  $\lambda$  – длина волны падающего света,  $k$ ,  $n$  – константы. Логарифмирование выражения (3.10) дает уравнение прямой:

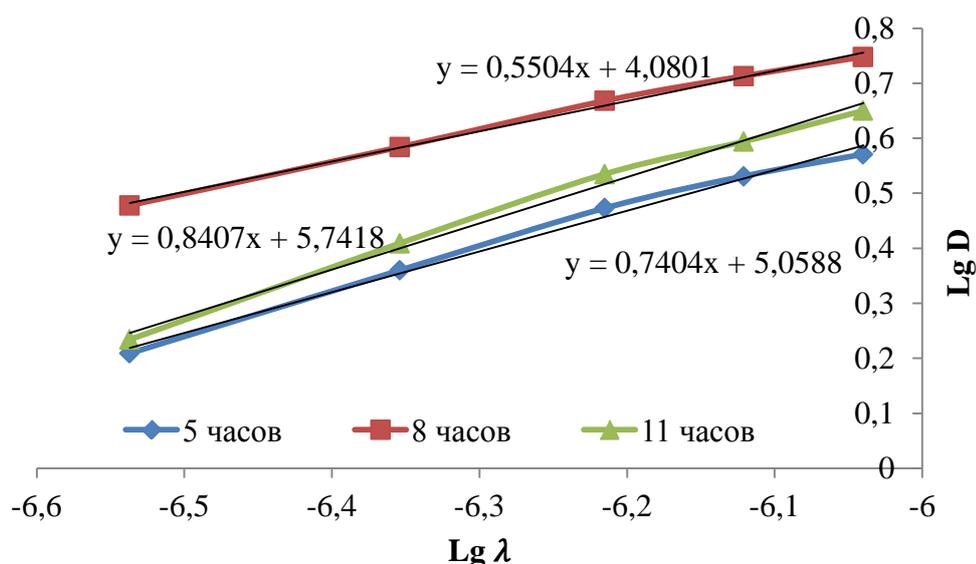
$$\lg D = \lg k - n \cdot \lg \lambda \quad (3.11)$$

– расчет  $\lg \lambda$  и  $\lg D$ ; по результатам производится построение графика в координатах  $\lg D$  от  $\lg \lambda$ . Тангенс угла наклонной прямой равен показателю степени  $n$ .

Для реализации данного расчетного метода определения радиуса частиц дисперсной фазы экспериментально на спектрофотометре Leki SS 1207 установлены значения оптической плотности исследуемых проб при разной длине волны падающего света (таблица 3.9). Для этого готовился оптически прозрачный раствор ВАВС в дистиллированной воде. Измерения проводили с использованием кварцевых кювет длиной 5 см. Ранее по представленному методу [41] производилась оценка среднего размера частиц наноструктурированного вяжущего на основе кварца, получаемого по технологии ВКВС. В связи с результатами данной работы [41] и аналогичностью вяжущего для исследований был выбран диапазон длин волн падающего света с 420 до 690 нм. Для построения графика введены переменные  $X = -\lg \lambda$  и  $Y = \lg D$  (рисунок 3.7).

**Таблица 3.9** – Зависимость оптической плотности ВАВС на основе гранодиорита от длины волны

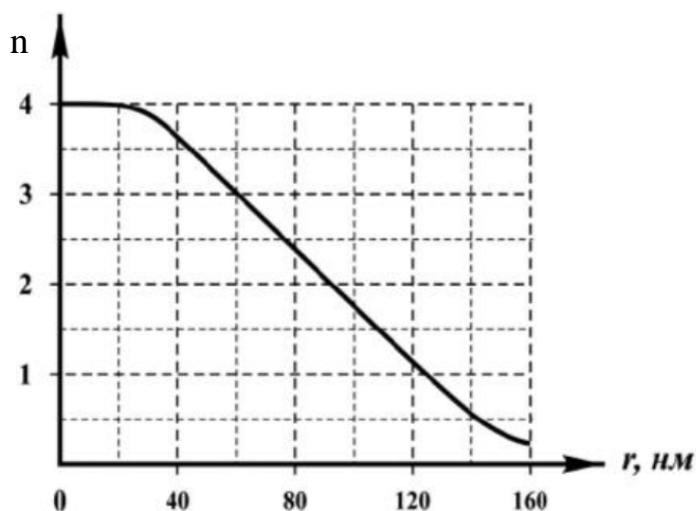
№	Длина волны, $\lambda$ , нм	Оптическая плотность, D	$-\ln \lambda$	$\ln D$
<i>Образец № 1 – ВАВС (5 часов помола)</i>				
1	420	1,770	6,040	0,571
2	455	1,701	6,121	0,531
3	500	1,604	6,215	0,473
4	575	1,434	6,354	0,360
5	690	1,233	6,537	0,209
<i>Образец № 2 – ВАВС (8 часов помола)</i>				
6	420	2,113	6,040	0,748
7	455	2,041	6,121	0,713
8	500	1,951	6,215	0,668
9	575	1,794	6,354	0,584
10	690	1,613	6,537	0,478
<i>Образец № 3 – ВАВС (11 часов помола)</i>				
11	420	1,915	6,040	0,650
12	455	1,811	6,121	0,594
13	500	1,708	6,215	0,535
14	575	1,505	6,354	0,409
15	690	1,264	6,537	0,234



**Рисунок 3.7** – Обработка экспериментальных данных для определения величины  $n$

Построенный график по экспериментальным данным позволяет определить показатель величины  $n$  по тангенсу угла наклона прямой. Таким образом, для пробы вяжущего 5-часового помола показатель  $n=0,7$ ; для пробы 8-часового помола показатель  $n=0,6$ ; для пробы 11-часового помола показатель  $n=0,8$ .

После определения среднего значения показателя степени  $n$  каждой пробы в отдельности согласно градуировочной кривой Геллера (рисунок 3.8) были установлены средний размер взвешенных частиц (таблица 3.10).



**Рисунок 3.8** – Калибровочная кривая Геллера

**Таблица 3.10** – Размер частиц ВАВС в зависимости от показателя n

<b>Время помола, час.</b>	<b>5</b>	<b>8</b>	<b>11</b>
Значение n	0,7	0,6	0,8
Радиус частиц, нм	130	135	133

Таким образом, средний размер частиц высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии на основе гранодиорита во взвешенном состоянии при увеличении времени измельчения сырья изменяется и при 11 часах помола составляет около 265 нм (диаметр частиц).

### **3.3.2. Электрофоретическая активность высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии на основе гранодиорита**

Контроль электрокинетического состояния определяет степень и характер взаимодействия между частицами системы. Дисперсные системы характеризуются наличием на поверхности частиц двойного электрического слоя (ДЭС), изучение которого применяется при анализе поверхностных явлений. Для количественного определения величины электрического заряда в двойном электрическом слое широко используется  $\xi$ -потенциал. Этот параметр играет существенную роль в устойчивости коллоиднодисперсных систем [152]. Его измерение позволяет контролировать процессы диспергирования материалов, агрегации или флокуляции их частиц и регулировать характеристики систем на этапах разработки и производства.

Определение  $\xi$ -потенциала осуществлялось на лазерном анализаторе Zetatrac (Microtrac, США) путем измерения отклика заряженных частиц на электрическое поле. В основе метод электрофоретического рассеяния света, который используется для измерения скоростей потоков жидкости и газа.

Анализу подвергались оптически прозрачные растворы с различными пробами вяжущего, отличающимися временем помола: 5, 8 и 11 часов (таблица 3.11). В качестве жидкости использовалась дистиллированная вода. Концентрация вещества в исследуемых растворах находилась в допустимом интервале.

**Таблица 3.11** – Значение электрокинетического потенциала ВАВС при разных стадиях помола

<b>Время помола, час.</b>	<b>5</b>	<b>8</b>	<b>11</b>
$\xi$ -потенциал, мВ	–	–18,77	–18,75

Результат  $\xi$ -потенциала для пробы 5 часов помола получить не удалось. Объяснение данного факта представлено нестабильностью системы, в которой достаточно быстро выпадает осадок. Слой адсорбционных ионов достаточно широк, что затрудняет определение двойного электрического слоя.

Значение  $\xi$ -потенциала для пробы 8 и 11 часов помола практически одинаковы (приложение 4 и 5). При этом величина данного значения ( $\approx -19$  мВ) указывает на достаточную электрическую стабильность и устойчивость системы по отношению к агрегации.

### **3.3.3 Микроструктурный анализ высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии на различных стадиях помола**

Микроструктурный анализ является одним из важных методов исследования материалов, направленных на изучение структурных и морфологических особенностей композитов. Современные возможности получения изображения поверхности объекта с высоким пространственным разрешением на микро- и наноуровнях, также информации о составе и строении приповерхностных областей материалов выделяют растровую электронную микроскопию, с помощью которой проведены исследования образцов алюмосиликатного вяжущего на разных стадиях помола, а именно через 5, 8 и 11 часов от начала механоактивационного воздействия.

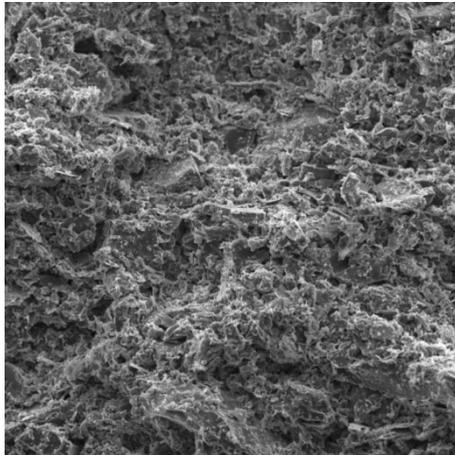
Были сделаны отливки вяжущего, предварительно высушенные в естественных условиях. Для более детального и наглядного отображения структурных особенностей каждого образца в отдельности изучались как поверхность объекта, так и его скол при разномасштабном увеличении.

Все объекты вяжущего на разных технологических этапах механоактивации характеризуются полидисперсным распределением частиц основной массы, что указывает на полиминеральный состав гранодиоритового вяжущего и разную размалывающую способность каждого из компонентов (рисунок 3.9).

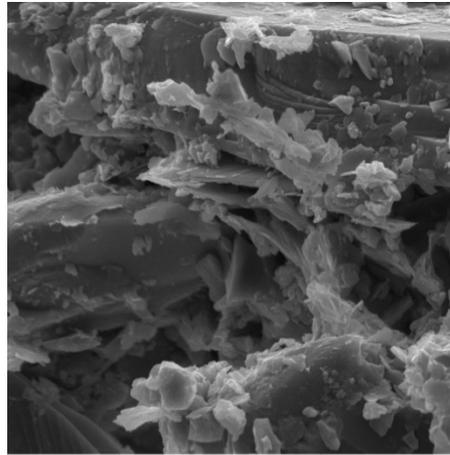
Система сложена угловатыми частицами с раковистым изломом, морфология которых схожа с частицами кварца. Помимо этого достаточно четко диагностируются призматические зерна полевых шпатов, отличающиеся совершенной спайностью. Слюдистые минералы системы представлены частицами пластинчатой формы. Фотографии микроструктуры скола и поверхности образцом имеют отличительные особенности. На поверхности скола образца 5-часового помола наглядно отображается более плотная и однородная структура основной матрицы с тонкой разветвленной сеткой новообразований (рисунок 3.9, а). При большем увеличении наблюдаются монолитные слои уплотненной структуры вяжущего с разломами, образованными в процессе получения «свежего» скола образца.

Фотографии поверхности исследуемого объекта (рисунок 3.9, б) характеризуются присутствием крупных угловатых частиц размером до 30 мкм. Наблюдается некоторая неоднородность сцепления поверхностного слоя материала, вероятно, вызванную малой активностью и недостаточностью вяжущих свойств (рисунок 3.9, б, г). При этом с увеличением времени помола размеры мелкодисперсных частиц снижаются, а сцепление компонентов увеличивается.

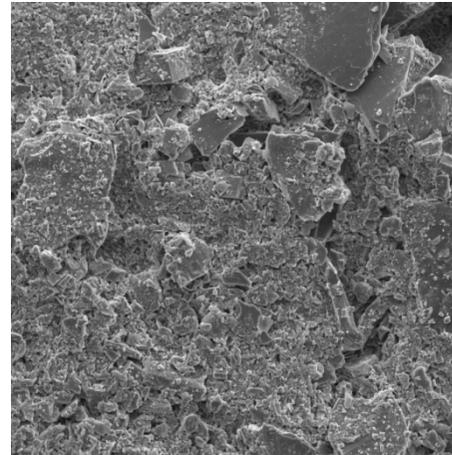
У образцов ВАВС после 11 часов помола различия между изображениями скола и поверхности сводятся к минимуму (рисунок 3.9, д, е). Следует отметить наличие мелких частиц размерами от 100 нм до 2,5 мкм, равномерно распределенных в системе. Полидисперсный состав вяжущего является благоприятным фактором для 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.



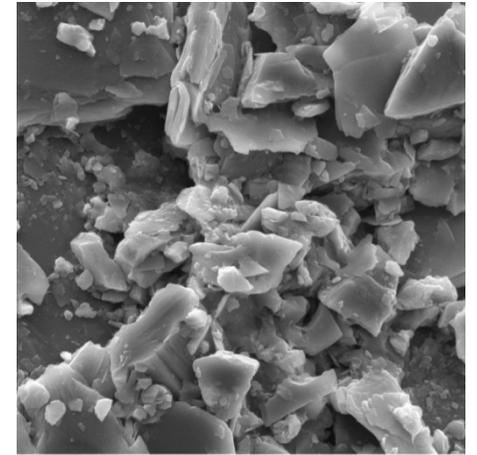
View field: 100.0 μm Det: SE MIRA3 TESCAN  
SEM HV: 7.0 kV SM: RESOLUTION 20 μm  
BI: 7.00 WD: 5.19 mm БГТУ им. В.Г. Шухова



View field: 10.00 μm Det: SE MIRA3 TESCAN  
SEM HV: 7.0 kV SM: RESOLUTION 2 μm  
BI: 7.00 WD: 5.19 mm БГТУ им. В.Г. Шухова



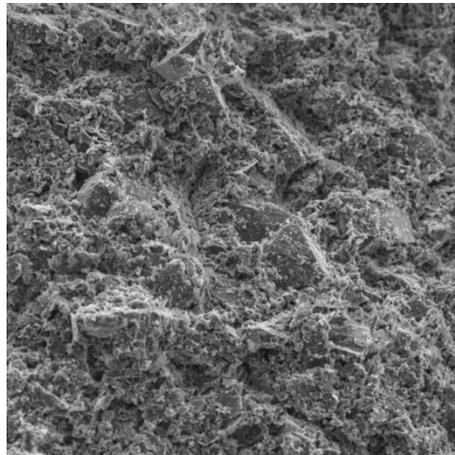
View field: 100.0 μm Det: SE MIRA3 TESCAN  
SEM HV: 7.0 kV SM: RESOLUTION 20 μm  
BI: 7.00 WD: 14.27 mm БГТУ им. В.Г. Шухова



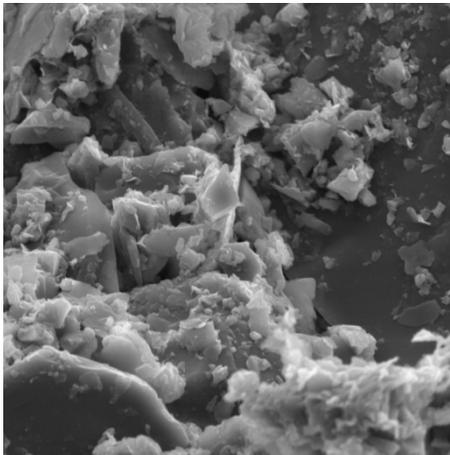
View field: 10.00 μm Det: SE MIRA3 TESCAN  
SEM HV: 7.0 kV SM: RESOLUTION 2 μm  
BI: 7.00 WD: 14.27 mm БГТУ им. В.Г. Шухова

*a* – скол образца

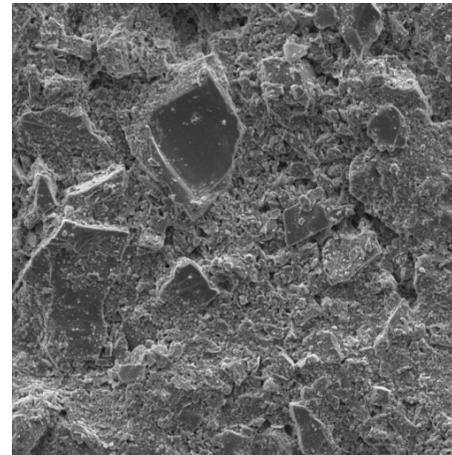
*б* – поверхность образца



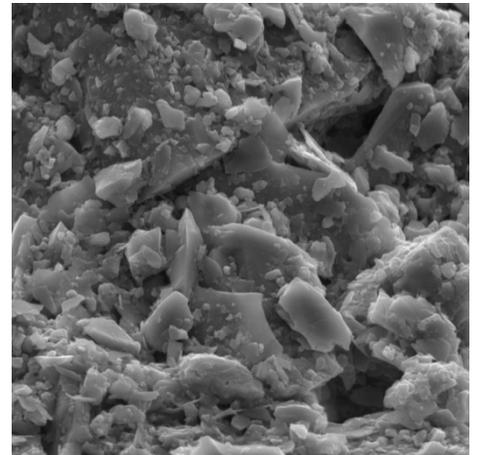
View field: 100.0 μm Det: SE MIRA3 TESCAN  
SEM HV: 7.0 kV SM: RESOLUTION 20 μm  
BI: 7.00 WD: 4.56 mm БГТУ им. В.Г. Шухова



View field: 10.00 μm Det: SE MIRA3 TESCAN  
SEM HV: 7.0 kV SM: RESOLUTION 2 μm  
BI: 7.00 WD: 4.56 mm БГТУ им. В.Г. Шухова



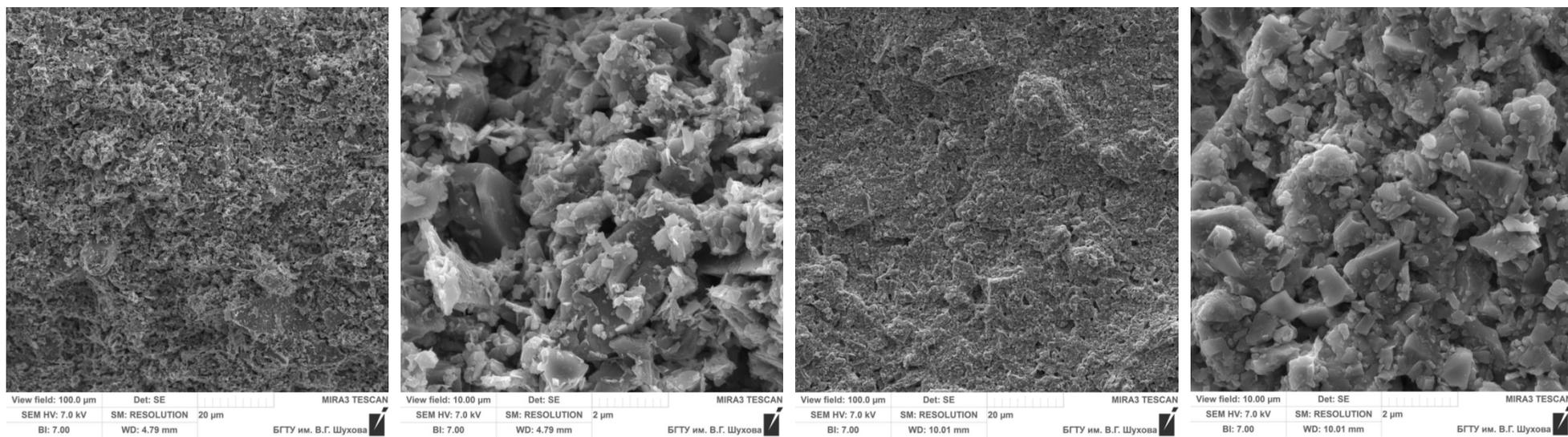
View field: 100.0 μm Det: SE MIRA3 TESCAN  
SEM HV: 7.0 kV SM: RESOLUTION 20 μm  
BI: 7.00 WD: 9.94 mm БГТУ им. В.Г. Шухова



View field: 10.00 μm Det: SE MIRA3 TESCAN  
SEM HV: 7.0 kV SM: RESOLUTION 2 μm  
BI: 7.00 WD: 9.95 mm БГТУ им. В.Г. Шухова

*в* – скол образца

*г* – поверхность образца



*d* – скол образца

*e* – поверхность образца

**Рисунок 3.9** – Микроструктура высококонцентрированной алюмосиликатной вязущей суспензии на основе гранодиорита на различных стадиях помола:

*a, б* – 5 часов помола; *в, г* – 8 часов помола; *д, е* – 11 часов помола

Фотографии поверхности исследуемого объекта (рисунок 3.9, б) характеризуются присутствием крупных угловатых частиц размером до 30 мкм. Наблюдается некоторая неоднородность сцепления поверхностного слоя материала, вероятно, вызванную малой активностью и недостаточностью вяжущих свойств (рисунок 3.9, б, г). При этом с увеличением времени помола размеры мелкодисперсных частиц снижаются, а сцепление компонентов увеличивается.

У образцов ВАВС после 11 часов помола различия между изображениями скола и поверхности сводятся к минимуму (рисунок 3.9, д, е). Следует отметить наличие мелких частиц размерами от 100 нм до 2,5 мкм, равномерно распределенных в системе. 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.

Таким образом, алюмосиликатная вяжущая суспензия на основе гранодиорита представляет собой полиминеральную и полидисперсную систему. Анализ влияния стадийности помола позволяет определить наиболее эффективные этапы и рассмотреть состоятельность продолжительности механоактивации не менее 11 часов. За это время система достигает необходимого уровня дисперсности при условии размалываемости всех компонентов, равномерного распределения мелких частиц, достаточной стабильности и формирования активных связей. В результате проведенной оценки энергетического состояния высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии обоснована целесообразность сокращения времени помола до 11 часов.

Следует подытожить, что в результате ряда исследований разработана суспензия – высококонцентрированная алюмосиликатная вяжущая суспензия, для которой определены основные свойства (таблица 3.12).

**Таблица 3.12** – Свойства ВАВС и камня на основе ВАВС

Наименование показателя материала суспензия ВАВС	Значение	Наименование показателя материала камень на основе ВАВС	Значение
Остаток на сите № 0063, %	менее 1	Предел прочности при сжатии, МПа	5,05
Вязкость, Па·с	17–20	Предел прочности при изгибе, МПа	2,10
рН среды	8,0–9,0	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	2100
Влажность, %	20–22	Удельная эффективность естественных радионуклидов, Бк/кг	60,8

Разработанный ВАВС получали по известной технологии ВКВС. Его отличительной особенностью является вид используемого сырья – гранодиориты, на основе которого ранее данные материалы не разрабатывали.

### **3.4. Особенности модификации высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии как компонента для получения ячеистых материалов**

Получение ячеистых материалов подразумевает достаточно сложный выбор компонентов, их оптимальных концентраций, способов введения и технологических режимов изготовления изделий. В связи с этим в данном разделе рассмотрена модификация основного вяжущего компонента при получении пенобетонов неавтоклавного твердения, которым выступает высококонцентрированная алюмосиликатная вяжущая суспензия на основе гранодиорита. Модификация подразумевает под собой повышение стабильности, пластичности композиционных систем. Проведен анализ реотехнологических и прочностных характеристик модифицированного вяжущего.

### 3.4.1 Реотехнологические характеристики высококонтрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии

Модификация представляет собой воздействие на систему и ее различные уровни с целью направленного регулирования характеристик и улучшения качества. Чаще всего модификация осуществляется введением добавок различного функционального назначения.

В п. 1.4 проведен обзор модифицирующих добавок, применяемых в бесцементных вяжущих системах различных типов, получаемых по технологии ВКВС.

В виду недостаточно высокой подвижности высококонцентрированных систем есть необходимость в подборе пластификаторов, среди которых можно выделить триполифосфат натрия (ТПФН), отличающийся доступностью и дешевизной. Данный компонент достаточно активно применяется при получении бетонов. Его действие направлено на улучшение удобоукладываемости, снижение В/Т и повышение прочности. В наноструктурированных вяжущих на основе силикатного сырья триполифосфат натрия используется в комплексе и проявляет электростатическое воздействие на систему [31]. В связи с его положительным воздействием, триполифосфат натрия выбран и для модификации ВАВС на основе гранодиорита.

При модификации алюмосиликатной суспензии, в первую очередь, следует учитывать влияние добавок на реотехнологические характеристики. В противном случае, применение добавки может привести к существенным технологическим сложностям.

Исследование реологии модифицированной высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии выполнялось на ротационном вискозиметре Rheotest RN4.1<sup>16</sup> с использованием цилиндрической измерительной системы. Диапазон измерений находился в пределах градиента скорости

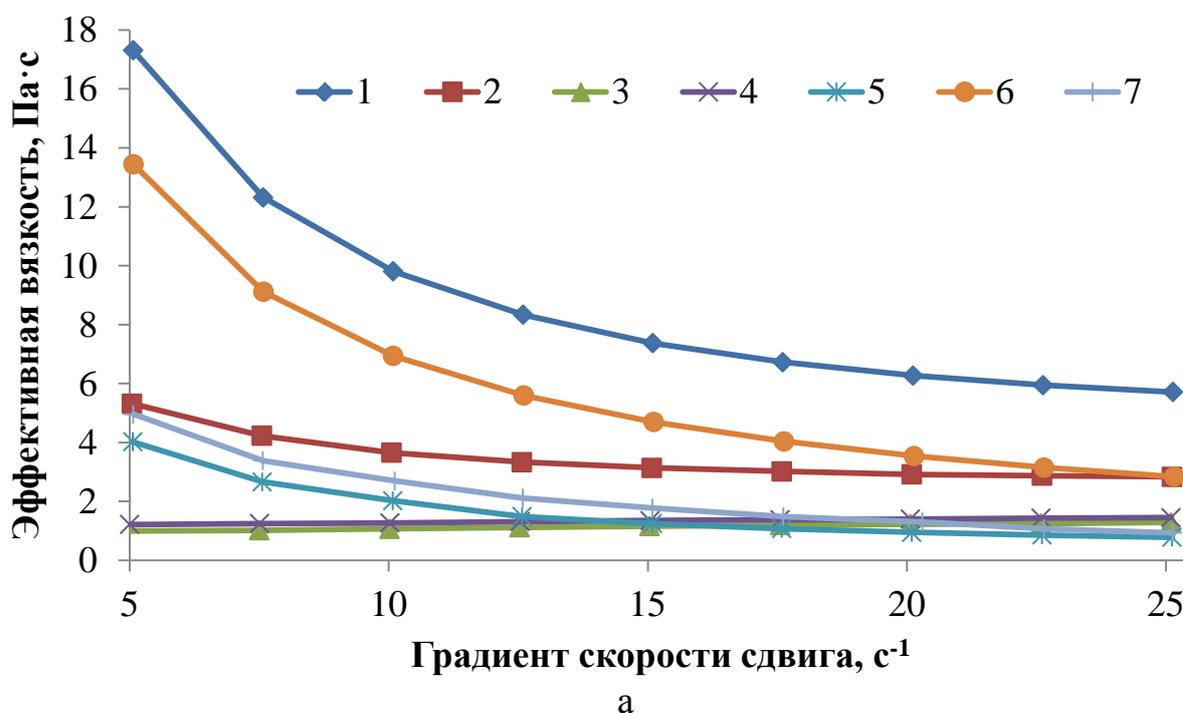
---

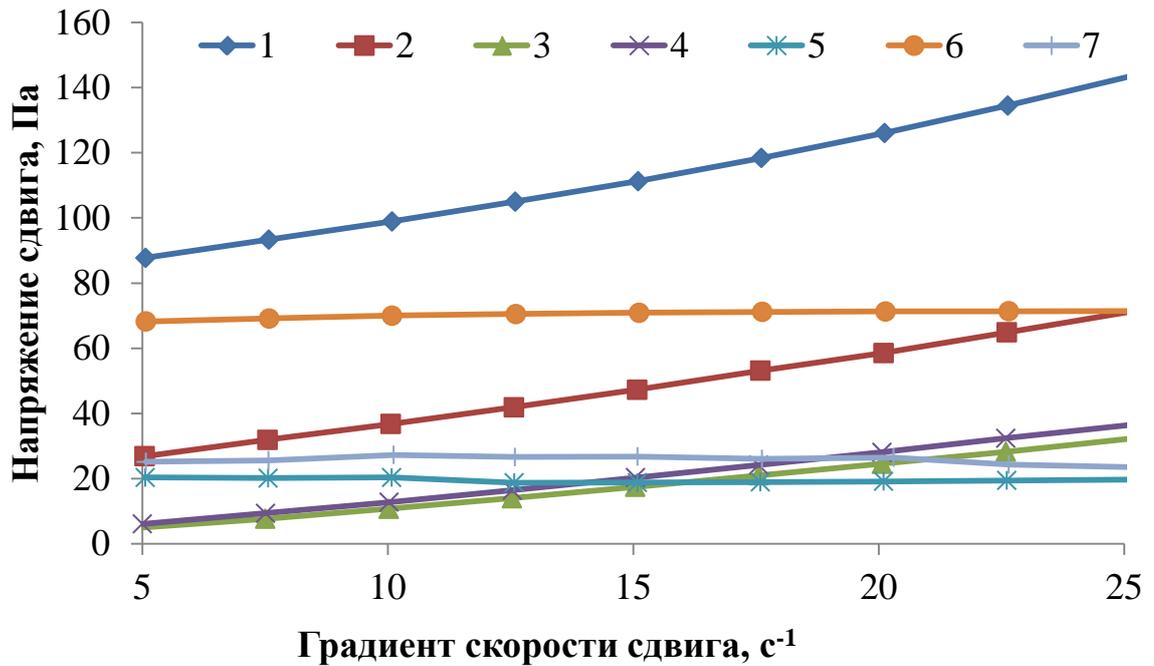
<sup>16</sup> Исследования проводились в лаборатории «Синтеза и исследований наносистем, ИК-спектроскопии» на кафедре «Материаловедения и технологии материалов» БГТУ им. В.Г. Шухова.

сдвига  $5\text{--}25\text{ с}^{-1}$ . Для анализа использован период съемки, характеризующийся подъемом скорости вращения ротора. Максимальная задаваемая скорость составила 120 оборотов в минуту.

Исследуемыми объектами являются ВАВС на основе гранодиорита, модификация которого осуществлялась триполифосфатом натрия в разных дозировках. В качестве контрольного образца представлено вяжущее с влажностью 22 % без добавок. Выбор концентрации модификатора обусловлен распространенностью и применением данных добавок для составов тиксотропных бетонных масс и ВКВС [153–155]. В связи с этим в работе количество триполифосфата натрия составило 0,1 %, 0,2 % и 0,3 % от массы вяжущего по сухому веществу. Приготовление модифицированных модельных систем осуществлялось с помощью лабораторной мешалки RW16 в течение 5 минут для равномерного распределения модифицирующего компонента.

Контрольный образец ВАВС (образец 1) представляет собой классическую тиксотропную систему с плавным снижением вязкости при увеличении скорости сдвига на протяжении всего диапазона съемки (рисунок 3.10, а).





б

**Рисунок 3.10** – Реограммы высококонцентрированной алюмосиликатной вязущей суспензии, модифицированной триполифосфатом натрия (ТПФН):

а – зависимость вязкости от градиента скорости сдвига;

б – зависимость напряжения от градиента скорости сдвига;

1 – ВАС; 2 – ВАС+ТПФН (0,3 %); 3 – ВАС+ТПФН (0,2 %);

4 – ВАС+ТПФН; (0,1 %); 5 – ВАС+ТПФН (0,1 %), нагрев 70 °С;

6 – ВАС+ТПФН (0,3 %), нагрев 70 °С; 7 – ВАС, нагрев 70 °С

В исходном виде, т.е. в спокойном состоянии, вязкость суспензии около 17 Па·с. Данный тип течения характеризуется уменьшением сил внутреннего трения между частицами и разрушением основных связей в структурном каркасе материала при нарастающем механическом воздействии. В результате чего смесь приобретает текучесть и большую подвижность.

Введение добавки триполифосфата натрия не изменяет характер течения исходной вязущей системы, но несколько меняет ее положение. Образец № 2 представляет собой модифицированное вязущее с концентрацией добавки в количестве 0,3 %, что приводит к значительной пластификации на всем диапазоне. Значение начальной вязкости в сравнении с контрольной си-

стемой снижается практически на 70 %. При максимальном значении градиента скорости сдвига ( $25 \text{ с}^{-1}$ ) вязкость отличается в 2 раза.

При введении триполифосфата натрия в алюмосиликатную вязкую суспензию в меньшем количестве, а именно 0,2 и 0,1 %, тиксотропность не наблюдается. Кривые данных проб имеют близкие значения и представляют линейные зависимости. При данных концентрациях при сравнении с контрольным образцом наблюдается максимальное снижение начальной вязкости (почти на 95 %). При увеличении градиента скорости сдвига до  $25 \text{ с}^{-1}$  происходит незначительное увеличение вязкости. Но данное увеличение невелико ( $0,2 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ), что находится в пределах погрешности.

Напряжение сдвига в состоянии покоя системы находится в диапазоне 5–90 Па, при максимальном градиенте скорости сдвига значения увеличиваются и составляют интервал от 30 до 140 Па (рисунок 3.10, б). Изменения показателей напряжения образцов с различным содержанием модификатора находится в зависимости с вязкостью, и имеет линейный характер. Контрольный состав представляет собой кривую с наиболее высокими значениями напряжения на всем диапазоне съемки. Практически идентичными являются составы с содержанием триполифосфата в количестве 0,2 и 0,1 %, которые и характеризуются минимальными значениями напряжения сдвига.

Данные особенности могут найти объяснение в следующем. Исходная вязкая система (ВABC на основе гранодиорита), в связи с ее принадлежностью к типу ВКВС, характеризуется образованием перколяционных кластеров и присутствием электролитов. Реологические свойства во многом зависят от наличия и качества прослоек среды между частицами. Через эти прослойки действуют силы притяжения, обусловленные Ван-дер-Ваальсовыми и водородными связями. Таким образом, применение добавок-разжижителей регулирует толщину этих прослоек или их гидродинамические свойства. При механическом воздействии связи коагуляционных структур разрушаются, что и приводит к снижению вязкости.

В результате экспериментальных исследований при получении ВАВС было выявлено, что применение триполифосфата натрия и последующее увеличение его концентрации не приводили к желаемому повышению подвижности системы. В связи с этим особый интерес представляют собой результаты реологических исследований вышеописанных образцов при нагреве до 70 °С, что соответствует температуре вязущего в процессе помола. Установлено, что при повышении температуры алюмосиликатная суспензия проявляет более высокую текучесть. При сравнении контрольных образцов начальная вязкость снизилась на 70 %. Использование добавки при малой концентрации (0,1 %) имеет некоторое пластифицирующее действие (до 20 %). Это обусловлено образованием двойного электрического слоя, изменением рН среды, увеличением значения электрокинетического потенциала [31]. Многочисленные исследования электролитов различного состава отражают зависимость понижения вязкости при росте температуры [156].

Введение в нагретую систему ВАВС разжижителя ТПФН в количестве 0,3 % приводит к обратному эффекту. Вязкость повышается практически на 60 %. Предположительно, что наличие в системе триполифосфата натрия (0,3 %) приводит к повышению количества электролитов, что нейтрализует электролиты, имеющиеся в исходной системе. В связи с этим молекулы приобретают неразветвленную, скрученную структуру. Следовательно, применение при помоле высококонцентрированной алюмосиликатной вязущей суспензии триполифосфата натрия не оказывает пластифицирующего действия и является нецелесообразным. Выявлено, самопроизвольное разжижение системы при нагреве, и использование добавок не требуется.

#### **3.4.2 Исследование модифицированной высококонцентрированной алюмосиликатной вязущей суспензии**

Известно, что для стабилизации пен применяют различные вещества-стабилизаторы: карбоксиметилцеллюлоза, полиакриламид, поливиниловый

спирт. Принцип действия данных компонентов связан с увеличением вязкости раствора системы и пленок, что способствует замедлению процесса истечения жидкости из пен. Среди них наиболее эффективны те, в молекуле которых имеются неразветвленная цепь и полярные группы, способные образовывать водородные связи с молекулами воды (-ОН, -NH<sub>2</sub>, =NH и другие).

Поливиниловый спирт (ПВС) относится к группе водорастворимых полимеров, отличающихся большим содержанием гидроксильных групп (ОН). Эти группы отвечают за фиксацию полимера в составе цементного камня в виду их ориентации на ионы Ca<sup>+2</sup>, Al<sup>+3</sup>, Fe<sup>+3</sup> по донорно-акцепторному механизму.

Еще в конце XX века проводились работы по получению пенобетонов бесклинкерного состава [157]. Суть исследований заключалась в отдельном приготовлении пены: перемешивании поверхностно-активного вещества и воды, и параллельном приготовлении пены путем введения боргидрида натрия в 8–12 % водный раствор поливинилового спирта. Далее пены смешивают и добавляют гипсовое вяжущее. Способ направлен на повышение прочности пеногипсовых композитов. При этом применяют поливиниловый спирт с содержанием остаточных ацетатных групп 16–30 % в количестве 3–11 % от массы гипса, что способствует упрочнению стенок ячеек пены ввиду высокой адгезии пленки ПВС к вяжущему. Авторы отмечают, что введение полимерных добавок приводит к резкому снижению кратности пены, и как следствие, повышению плотности конечного материала. Поэтому выбранный способ изготовления основан на введении ПВС в предварительно приготовленную пену. Способ достаточно сложный, но авторы достигают результатов, при которых прочность изделий повышается в 1,5 раза при снижении объемной массы до 200 кг/м<sup>3</sup>.

В более поздних исследованиях [158] данный способ получения пеногипсовых материалов претерпел изменения. Основные компоненты смеси: гипсовое вяжущее, поверхностно-активное вещество в виде натриевой соли вторичных алкилсульфатов («Прогресс» по ТУ 38-10719-77), загуститель (8–

12 % раствор поливинилового спирта и/или поливинилацетатная дисперсия), полимерное связующее (аминоформальдегидная смола), отвердитель полимерного связующего (хлористый аммоний), ускоритель твердения гипса (серноокислый калий или серноокислый натрий) и вода. Способ изготовления осуществляется поэтапно. Сначала получают пену из смеси ПАВ с водой, которую стабилизируют смесью полимерного связующего с загустителем. Затем вводят гипсовое вяжущее, а в качестве добавок дополнительно вводят отвердитель полимерного связующего и ускоритель твердения гипса. В результате получены изделия плотностью до  $215 \text{ кг/м}^3$ , с пределом прочности при сжатии до 1,75 МПа [158].

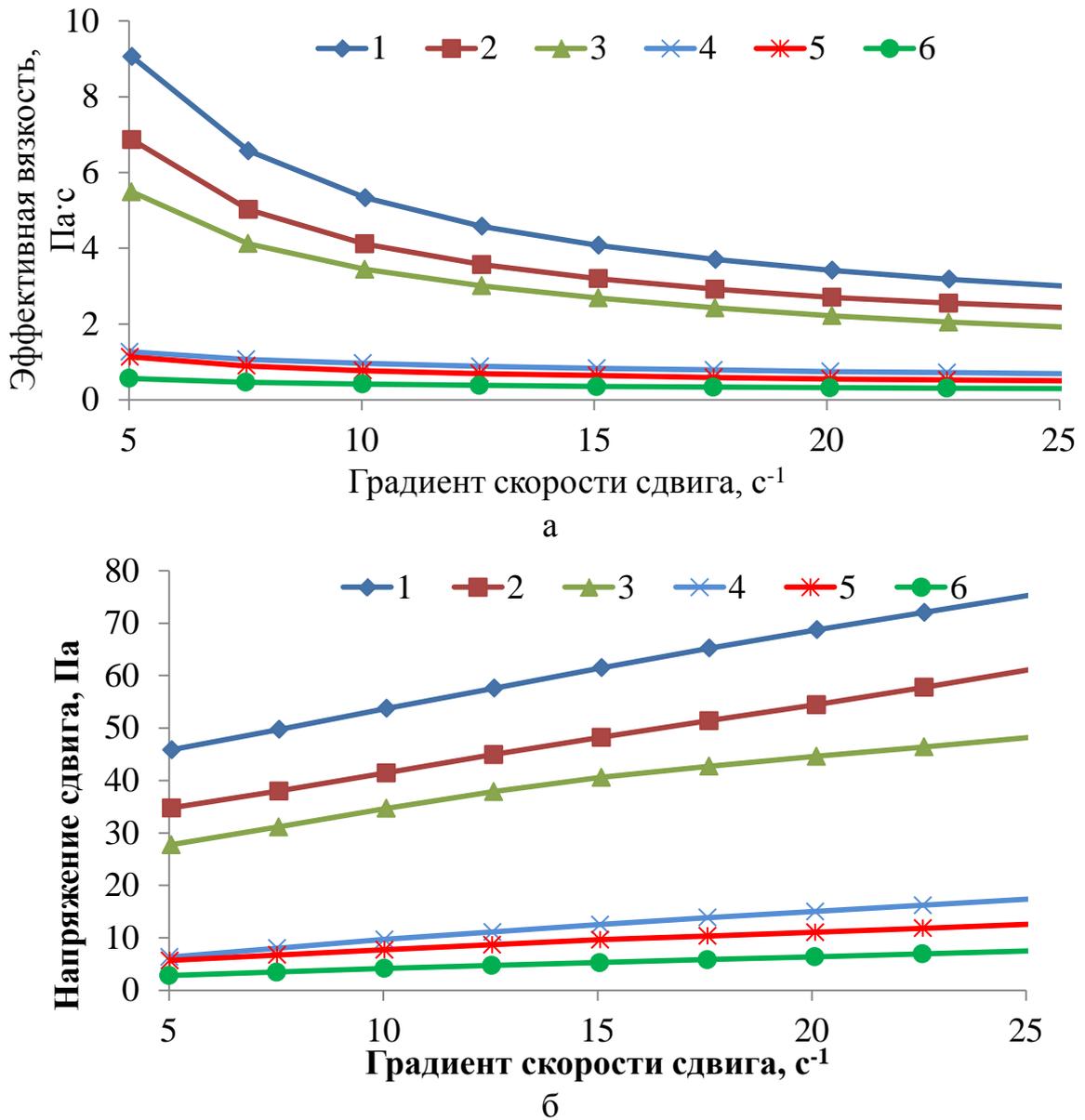
Литературный анализ позволил подтвердить целесообразность использования раствора поливинилового спирта в технологии ячеистых бетонов на основе бесцементных вяжущих. При этом особое внимание уделяется выбору технологии изготовления изделий. В связи с этим проведены исследования реологических характеристик алюмосиликатного вяжущего, модифицированного раствором ПВС, с целью возможного введения раствора в ВАВС при получении ячеистых материалов.

Для этого предварительно готовился 5-% водный раствор ПВС на магнитной мешалке при температуре 80–85 °С до полного его растворения (примерное время для объема 0,5 л составляет 60–80 минут). Концентрация раствора выбрана с позиции равномерного распределения и технологической простоты получения композитов.

Реологические исследования осуществлялись на образцах ВАВС, модифицированных раствором ПВС при концентрациях 0,3; 0,4 и 0,5 % от массы вяжущего по сухому веществу. С целью сопоставления результатов в качестве контрольных образцов представлены системы ВАВС с различным водотвердым отношением В/Т = 0,34; 0,36 и 0,37 (рисунок 3.11).

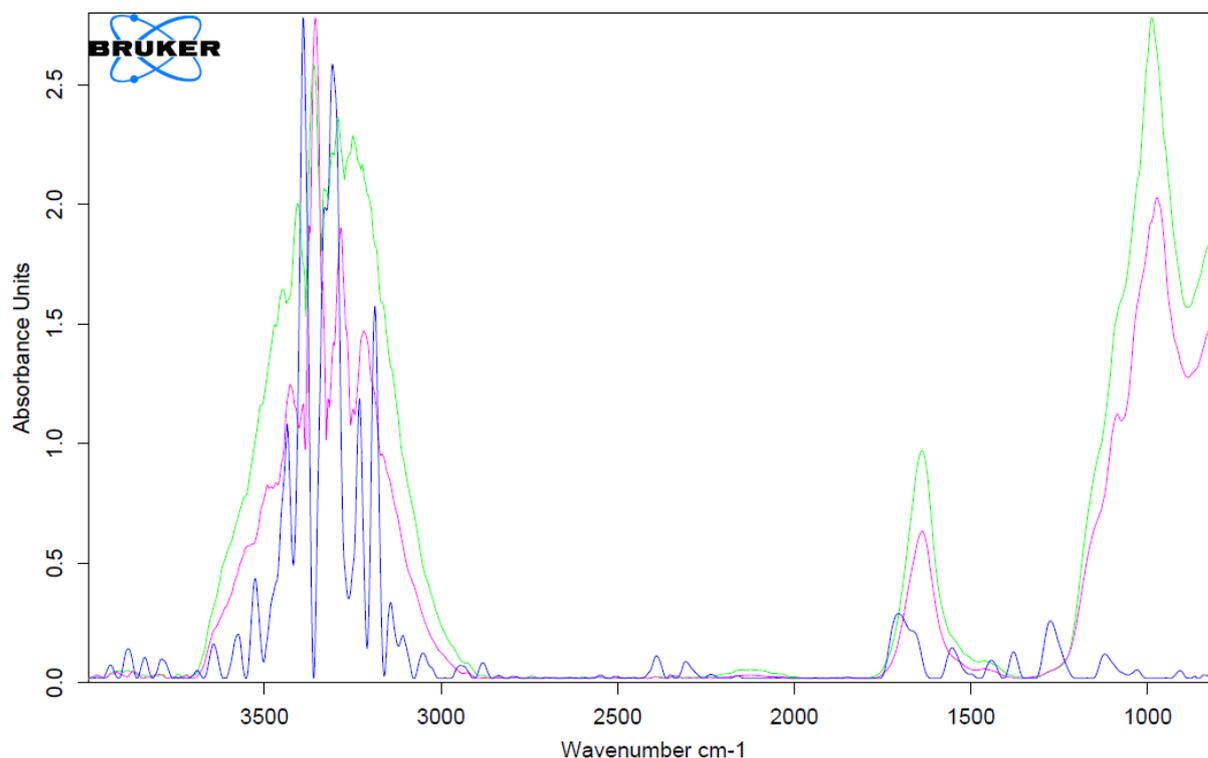
Следует отметить, что системы на всем измеряемом диапазоне представлены плавным снижением вязкости, что указывает на тиксотропный характер течения. При этом введение ПВС приводит к значительному сниже-

нию подвижности. В зависимости от концентрации раствора вязкость увеличивается на 70–88 % от данных кривых, представляющих немодифицированное вяжущее с различным водосодержанием: ВАВС с применением раствора в ПВС в количестве 0,3 % соответствует ВАВС с  $V/T=0,34$ ; ВАВС с раствором ПВС 0,4 % – ВАВС с  $V/T=0,36$ ; ВАВС с раствором ПВС 0,5 % – ВАВС с  $V/T=0,37$  (рисунок 3.11).



**Рисунок 3.11** – Реограммы высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии, модифицированной раствором ПВС:  
 а – зависимость вязкости от градиента скорости сдвига;  
 б – зависимость напряжения 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 ( $V/T=0,37$ )

Следующим фактором, непосредственно отвечающим за химическое взаимодействие ПВС и ВАВС, можно считать связывание гидрофильных групп (R-OH). С целью идентификации и подтверждения факта наличия или отсутствия данного взаимодействия была проведена съемка ИК-спектров следующих образцов: ВАВС; ВАВС, модифицированной раствором ПВС; раствор ПВС (рисунок 3.12).



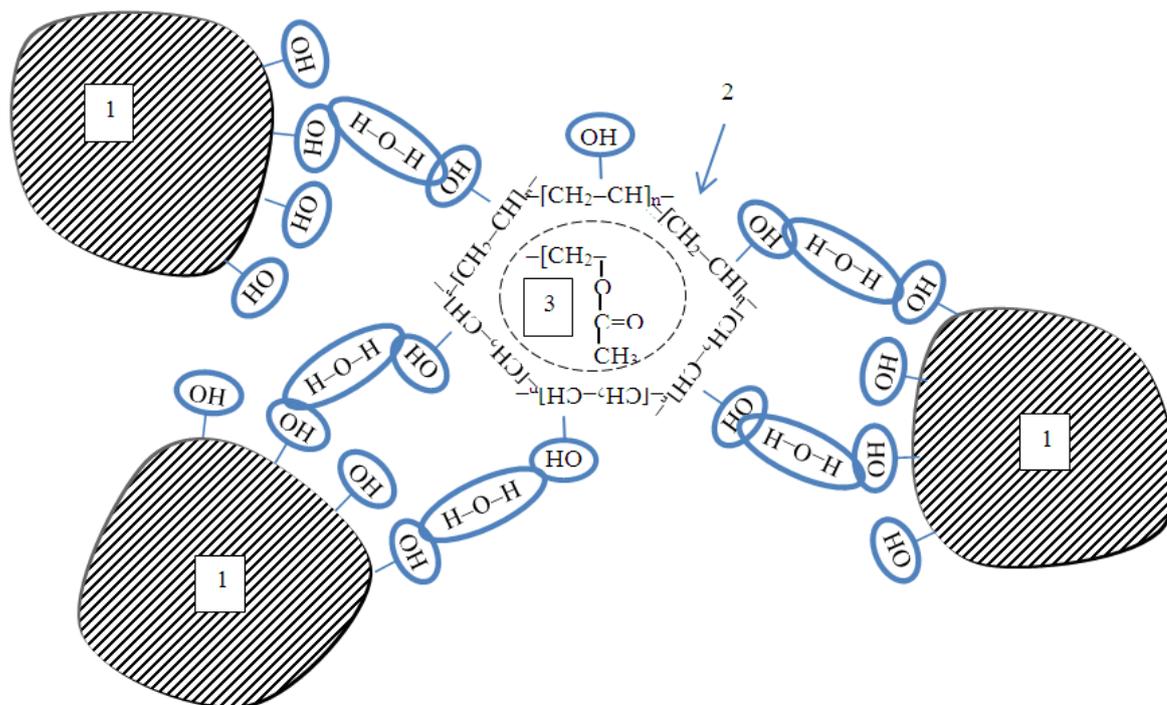
C:\OPUS_7.2.139\1294\MEAS\Кобзев В.А.\5% p-p ПВС.0	Sample description	Instrument type and / or accessory	23.05.2017
C:\OPUS_7.2.139\1294\MEAS\Кобзев В.А.\ВАВС+ПВС.0	Sample description	Instrument type and / or accessory	23.05.2017
C:\OPUS_7.2.139\1294\MEAS\Кобзев В.А.\ВАВС.0	Sample description	Instrument type and / or accessory	23.05.2017

**Рисунок 3.12** – ИК-спектры раствора ПВС, ВАВС и их композиции

Так, полосы поглощения валентных колебаний R-OH групп в диапазоне  $3670\text{--}3580\text{ см}^{-1}$  образца вяжущей суспензии с концентрацией 0,3 % ПВС демонстрируют непропорционально низкое снижение интенсивностей, характерное при связывании гидроксильных групп, но, в тоже время, широкие малоинформативные полосы деформационных колебаний R-OH в диапазоне  $1450\text{--}1250\text{ см}^{-1}$  не позволяют оценить количественно данный процесс. Для сравнения были выбраны эфирные группы -C-O-C- остатков винилацетата в ПВС (до 11%), являющиеся лиофобными по отношению к ВАВС в отсутствии каталитической щелочи и несвязывающийся с ним, что обнаруживает-

ся на кривой композиции «ВАВС+ПВС» в пределах волнового числа 1150–1060  $\text{см}^{-1}$  (сильные валентные колебания). По сравнению с ними показательным выглядит интенсивное снижение R-ОН групп ПВС, что говорит о взаимодействии ПВС с поверхностью ВАВС.

Данный факт находит объяснение в особенностях поливинилового спирта. Структурообразование в водных растворах ПВС, как правило, обусловлено водородными связями, а его структура является конденсационно-коагуляционной [159]. В структуре поливинилового спирта имеются регулярно расположенные гидроксильные группы и гидрофобные алифатические цепи. Вместе с остатками винилацетата (до 11 %) в водной среде они формируют мицеллы, гидрофильные фрагменты которых обращены к вязущей суспензии. В тоже время исходная система ВАВС является гидрофильной с большим количеством свободных ОН-групп. За счет слабощелочной среды алюмосиликатного вяжущего можно предположить, что присоединение частиц с молекулами модификатора осуществляется посредством водородных связей через молекулы воды.



**Рисунок 3.13** – Схема механизма взаимодействия молекул модификатора (ПВС) и частиц ВАВС на основе гранодиорита: 1 – частица вяжущего, 2 – мицелла из макромолекул ПВС, 3 – остатки винилацетата

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 3.13).

Таким образом, поливиниловый спирт исполняет роль неионогенного регулятора размерности и стабильности этих формирующихся структур, определяющих и управляющих свойствами материала в целом.

### 3.4.3 Прочностные характеристики модифицированной высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии

В ходе выполнения работы были определены прочностные характеристики модифицированных вяжущих систем. Твердение образцов размером 20×20×20 мм происходило в естественных условиях. В виду того, что в материалах не протекают процессы гидратации, то сроки испытаний определяются полным высыханием образцов (7 суток).

Анализ результатов прочностных характеристик указывает на то, что модификация непосредственно высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии триполифосфатом натрия и поливиниловым спиртом не оказывает значительного влияния (таблица 3.13).

В зависимости от концентрации триполифосфата натрия предел прочности при сжатии в сравнении с контрольным ВАВС, т.е. бездобавочным составом, снижается на 25–40 %.

**Таблица 3.13** – Прочностные характеристики модифицированного ВАВС

Добавка		Триполифосфат натрия					Водный раствор поливинилового спирта						
Концентрация, %	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	
$R_{сж}$ , МПа	5,05	3,27	3,76	2,97	2,90	5,0	4,97	5,0	4,98	4,90	4,78	4,2	

При введении в исходную систему раствора ПВС прочность снижается не значительно. Ее резкое падение наблюдается с концентрации добавки 0,6 %, наименьшее различие прочностных характеристик (17 %) от контрольного состава достигается при концентрации добавки 0,7 %. Это может быть обусловлено формированием большого числа конгломератов из агрегированных частиц, связанных цепочками модификатора, которые расположены в хаотичном порядке. За счет чего каркасность структуры нарушается.

В итоге с учетом анализа реологических и прочностных характеристик можно сделать вывод о том, что применение указанных добавок, непосредственно в вяжущую систему неэффективно и нерационально. Использование триполифосфата натрия, рекомендованного в ранее выполненных работах по получению НВ на силикатном сырье, при помоле ВАВС приводит к потере пластифицирующего эффекта и, как следствие, к дополнительным материальным и трудовым затратам. Соответственно его введение в процессе получения вяжущего рассматриваться в дальнейшем не будет. Применение раствора ПВС приводит к значительному повышению вязкости ВАВС, что позволяет утверждать о нецелесообразности введения данного компонента непосредственно в вяжущую суспензию. Поэтому появляется необходимость в дальнейших исследованиях, направленных на выбор оптимального способа его применения для производства пенобетонов на основе ВАВС.

### **3.5. Механизм структурообразования высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии на основе гранодиорита**

В настоящее время вопросы фазо- и структурообразования, определяющие механизм твердения и формирования прочностных свойств высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии на основе гранодиорита, не изучены. Для получения модельных представлений об этих процессах целесообразно использовать результаты исследований механохимиче-

ского синтеза наноструктурированного вяжущего на мономинеральной (кварцевой) основе [160].

Информация о фазообразовании гранодиоритового ВАВС, впрочем, как и любого вяжущего, необходима для получения представлений о причинах формирования прочностных свойств. Известно, что именно минеральные новообразования, возникающие при твердении вяжущих, а в случае гранодиоритового ВАВС – сингенетичные наносистемы, которые образуются в процессе синтеза вяжущего, являются инициаторами процессов твердения.

Для изучения особенностей фазообразования в процессе твердения методом количественного полнопрофильного РФА был определен фазовый состав (минеральный состав кристаллических компонентов и содержание рентгеноаморфной фазы) ВАВС на 3–7 сутки твердения. Качественный РФА (рентгенометрическая диагностика) проводилась с использованием базы данных PDF-2. Для проведения полнопрофильного количественного XRD анализа было использовано программное обеспечение DDM v.1.95e в варианте ритвельдовского алгоритма [161]. Кристаллические структуры, используемые для полнопрофильного РФА взяты из Базы Данных Неорганических Кристаллических Структур (ICSD).

Дифракционный экспериментальный материал получен на рентгеновском дифрактометре ARL 9900 WorkStation с использованием Co-излучения в интервале углов дифракции  $2\Theta=8-80^\circ$  и с шагом  $0,02^\circ$  на базе Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

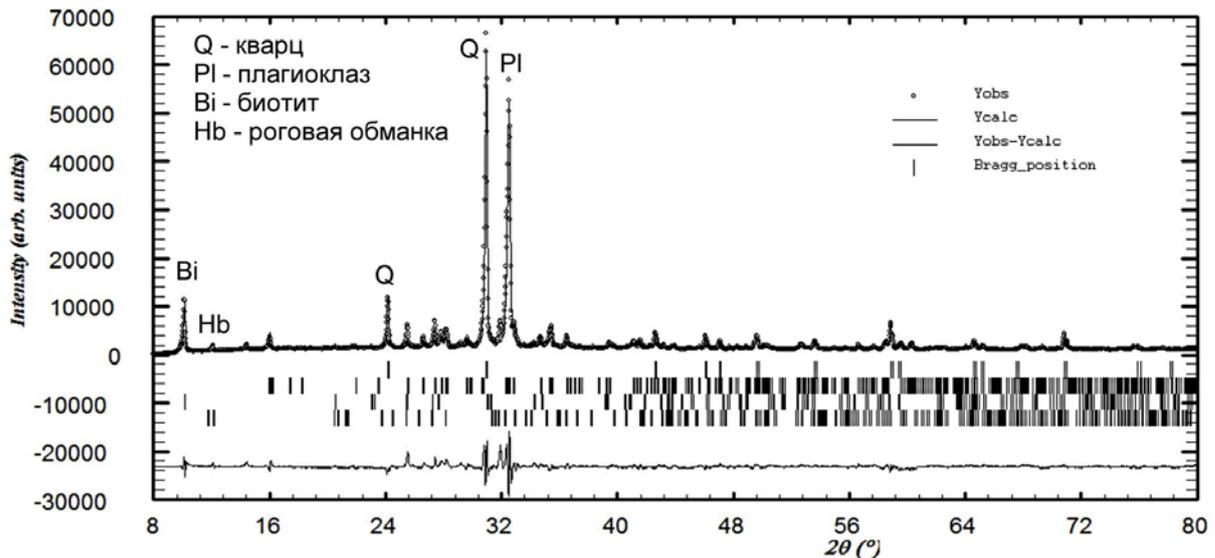
**Таблица 3.14** – Минеральный состав гранодиорита, вес.%

Минералы	Количество, %
$\alpha$ -Кварц	22,2 $\pm$ 1,20
Плагиоклаз	67,5 $\pm$ 1,05
Биотит	4,6 $\pm$ 0,67
Роговая обманка	5,7 $\pm$ 0,39
$\Sigma$	100

Качественный РФА показал, что исходная порода гранодиорита представлена минералами:  $\alpha$ -кварцем, плагиоклазом, биотитом и роговой обманкой. Для количественного полнопрофильного РФА были использованы структурные модели этих компонентов:  $\alpha$ -кварц (74529-ICSD), пла-

гиоклаз (34916-ICSD), биотит (95359-ICSD) и роговая обманка (9661-ICSD). Результат полнопрофильного расчета рентгенограммы гранодиорита (ритвельдовская диаграмма) представлен на рисунке 3.14 и в таблице 3.14.

Полного фазового анализа не проводилось, исходя из предположения о том, что содержание аморфного вещества (стеклофазы) в такой полнокристаллической породе как гранодиорит близко или равно нулю.



**Рисунок 3.14.** – Полнопрофильный расчет рентгенограммы гранодиорита

При проведении количественного полнопрофильного РФА гранодиоритового ВАВС на различных сроках твердения, для определения содержания аморфной компоненты вяжущего в измельченные образцы вводился внутренний эталон – полнокристаллический диоксид титана (анатаз) в концентрации 20 вес. % (4 части образца + 1 часть эталона). Возможность расчета концентрации аморфной фазы на основе содержания внутреннего эталона реализована посредством программном обеспечении.

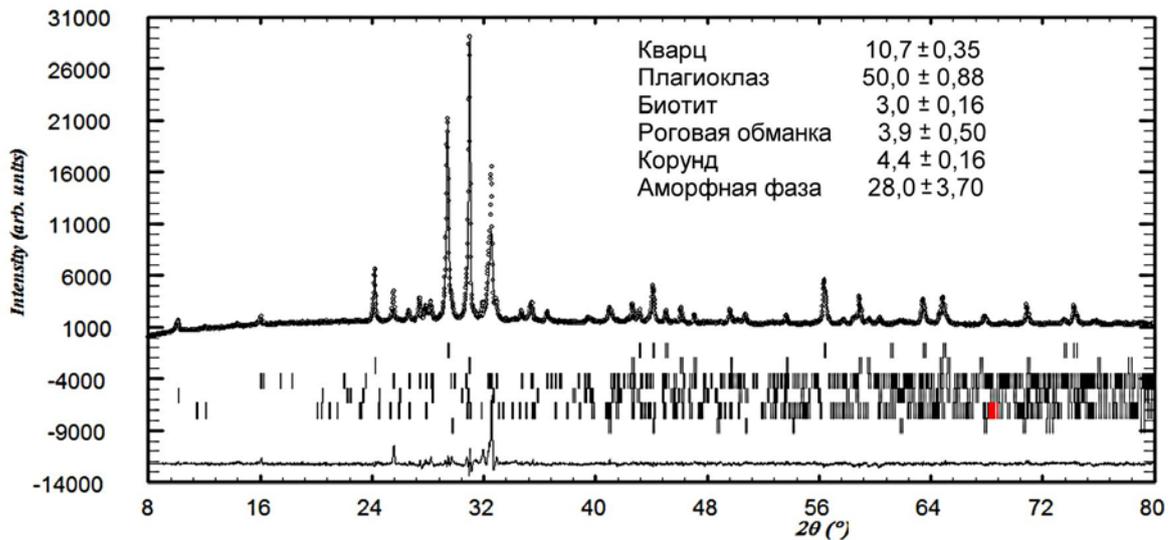
Погрешность определения концентрации стеклофазы рассчитывалась на основании формулы 3.12:

$$\Delta C_{amorph}^0 = \left[ \frac{100\%}{\sqrt{(100\% - C_{Standart}^M) C_{Standart}^M}} - \sqrt{\frac{100\% - C_{Standart}^M}{C_{Standart}^M}} \cdot \frac{C_{Amorph}^0}{100\%} \right]^2 \quad (3.12)$$

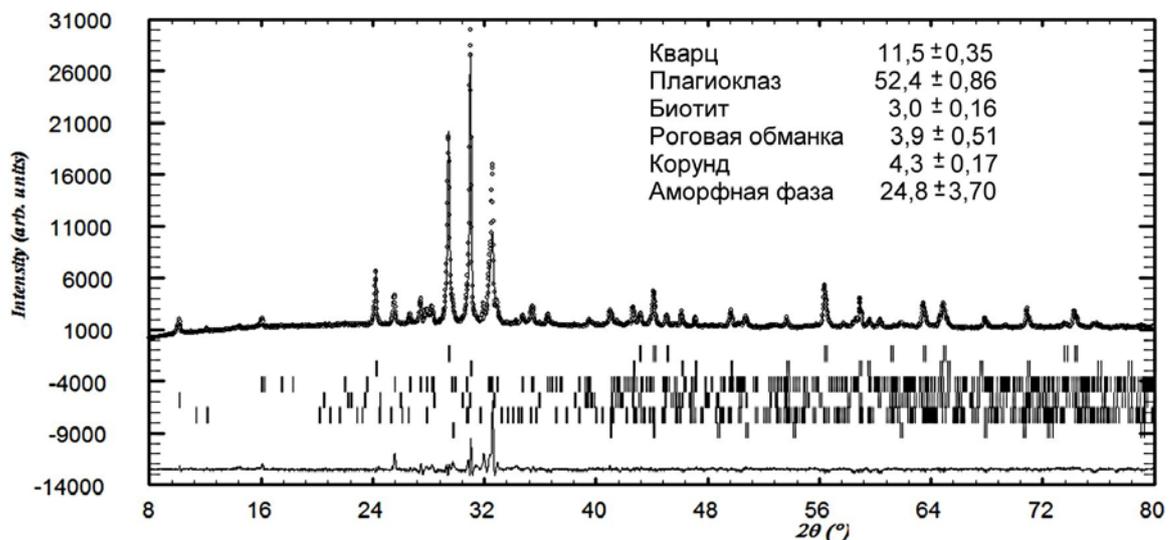
где  $C_{\text{Standart}}^M$  – истинная концентрация внутреннего стандарта в образце и  $C_{\text{Amorph}}^0$  – определенная количественным XRD концентрация аморфной фазы [162].

Следует отметить, что в составе ВАВС, кроме описанных минеральных компонентов, был обнаружен и корунд – продукт намола мелющих тел. Поэтому в расчетную полнопрофильную процедуру количественного РФА были введены структурные модели: корунд (9770-ICSD) и анатаз – внутренний эталон (9853-ICSD).

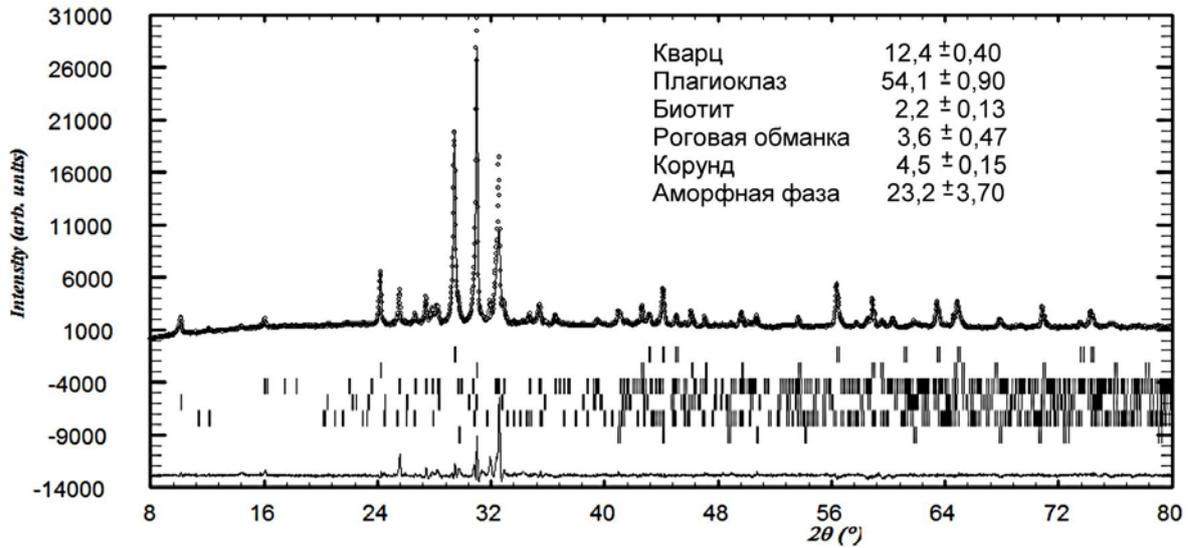
Графическая иллюстрация результатов количественного полнопрофильного РФА вяжущей суспензии на 3–7 сутки твердения представлена на рисунке 3.15.



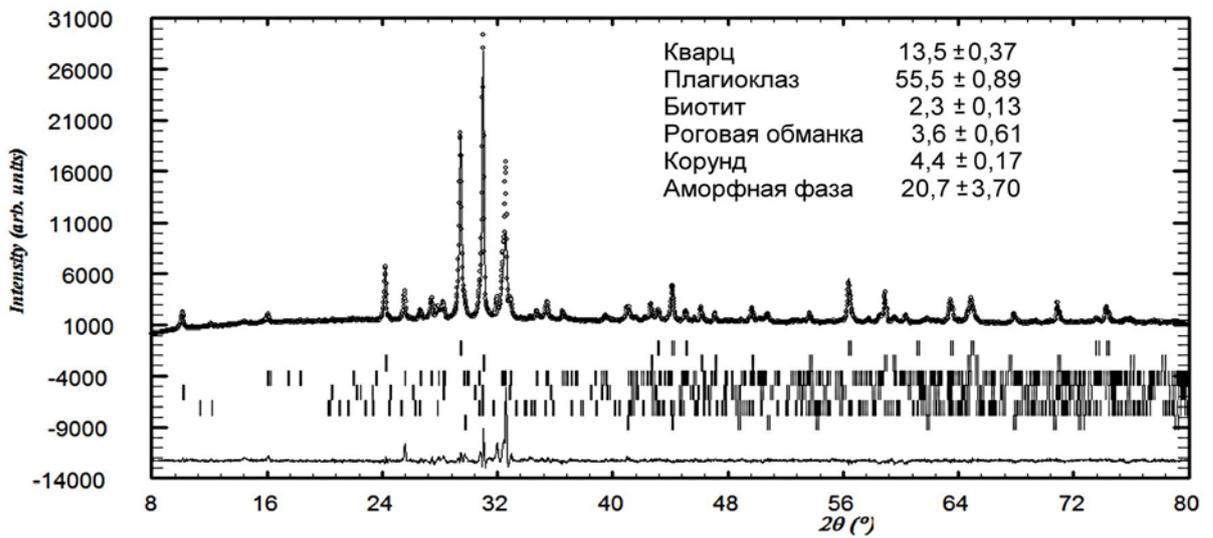
а



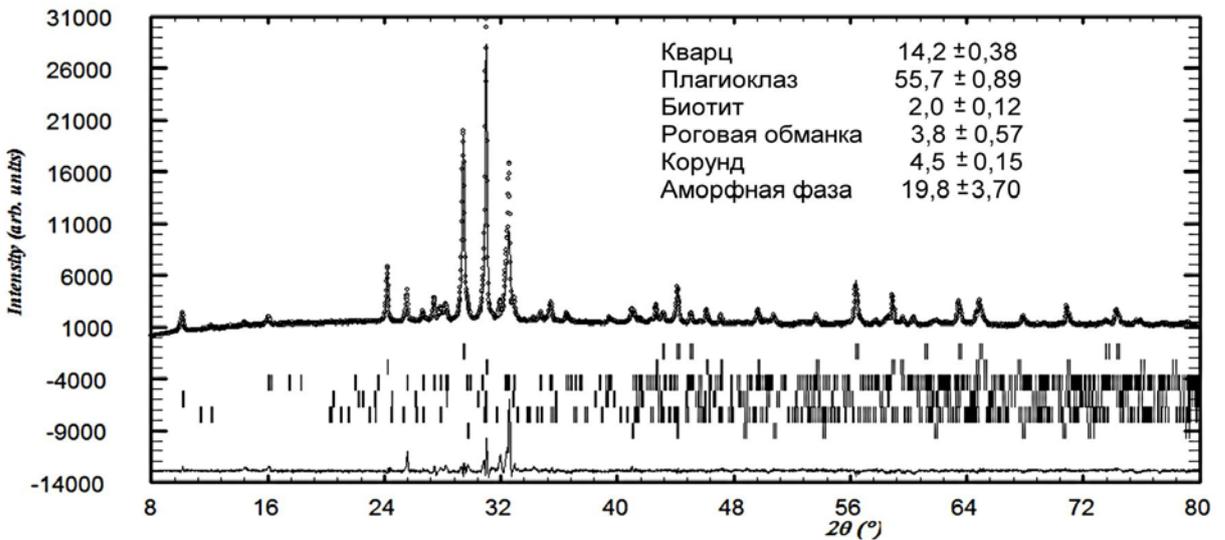
б



В



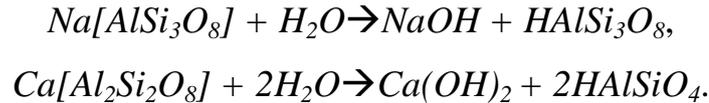
Г



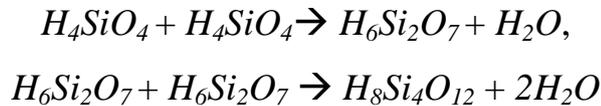
Д

**Рисунок 3.15** – Полнопрофильный расчет рентгенограммы камня на основе гранодиоритового ВАВС при разных сроках твердения:  
а – 3 суток; б – 4 суток; в – 5 суток; г – 6 суток; д – 7 суток

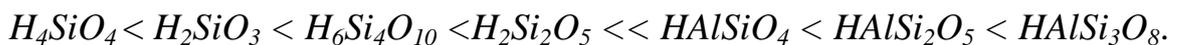
В процессе механохимического растворения при получении ВАВС в реакционную среду выносятся продукты растворения доминирующих пороодообразующих минералов гранодиорита – кварца и плагиоклаза. Кремнезем, образующийся при растворении кварца, находится в реакционной среде, вероятно, в виде коллоидного раствора ортокремниевой кислоты –  $H_4SiO_4$ . *Na*- и *Ca*-компоненты плагиоклаза – альбит и анортит, при механохимическом растворении диссоциируются по схеме:



Поликонденсация коллоидного кремнезема может проходить по схеме:



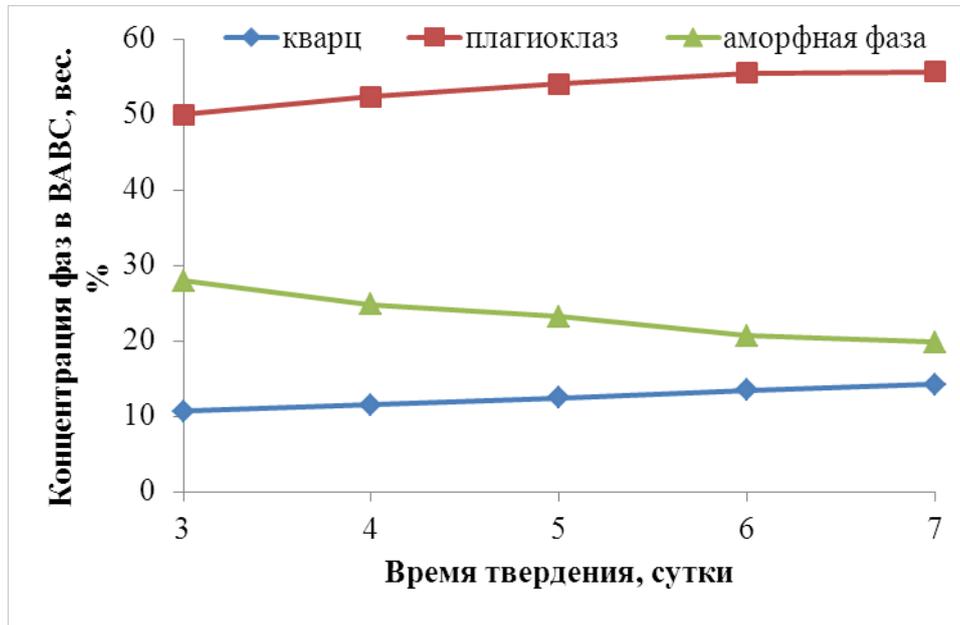
и т.д., с образованием силикатных полимеров с высокой степенью полимеризации (вплоть до образования каркасных  $SiO_2$ -кластеров). Взаимодействие  $NaOH$  и  $CaOH$  с  $H_4SiO_4$  и продуктами поликонденсации ортокремниевой кислоты маловероятно, так как кремниевые кислоты обладают намного меньшей кислотностью, чем алюмокремниевые. Так, согласно [163], кремниевые и алюмокремниевые кислоты в порядке повышения их кислотности образуют ряд:



Согласно результатам количественного полнопрофильного РФА (рисунок 3.16), концентрация аморфной компоненты ВАВС монотонно уменьшается (рисунок 3.16).

Эта аморфная фаза, можно полагать, состоит из коллоидных растворов кремниевой и алюмокремниевой кислот. При этом концентрации кристаллических пороодообразующих компонентов – кварца и полевого шпата возрастают. Это позволяет выдвинуть предположение об избирательной эпитаксиальной кристаллизации кремниевой кислоты на частицах, наиболее структурно соответствующему ей, кварца, а алюмокремниевой кислоты с захватом

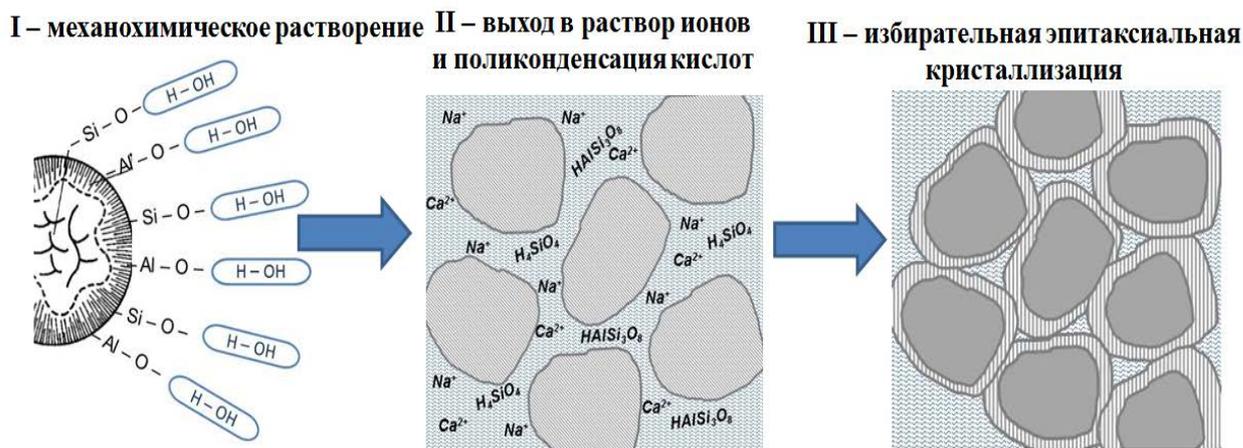
из раствора ионов (или аквакомплексов)  $Na^+$  и  $Ca^{+2}$  – на частицах плагио-клаза.



**Рисунок 3.16** – Изменение концентраций основных фаз ВАВС в зависимости от времени твердения

Таким образом, этапы твердения гранодиоритового ВАВС можно представить в виде последовательности процессов (феноменологической модели<sup>17</sup>): I – механохимическое растворение породообразующих минералов гранита (кварца и плагиоклаза) с образованием коллоидных растворов ортокремниевой и алюмокремниевых кислот; II – протекание поликонденсационных процессов ортокремниевой кислоты; III – избирательная эпитаксиальная кристаллизация кремниевой кислоты на частицах кварца, а алюмокремниевых кислот с захватом из раствора ионов  $Na^+$  и  $Ca^{+2}$  – на частицах плагиоклаза (рисунок 3.17). При этом, предположительно, формируются межчастичные связки (интерфейсы), которые формируют монолитный каркас консолидированного вяжущего за счет образования кристаллизационных контактов между дисперсными частицами вяжущей суспензии.

<sup>17</sup> Феноменологическая модель – это модель, охватывающая набор наблюдаемых явлений, которую можно использовать для прогнозирования. При этом не ставится цель объяснить причины, лежащие в основе этого явления или связать их общими законами.



**Рисунок 3.17** – Феноменологическая модель твердения ВАВС на основе гранодиорита

Представленная феноменологическая модель твердения полиминерального гранодиоритового ВАВС соответствует, ранее обоснованному механизму твердения мономинерального кварцевого НВ – поликонденсационно-кристаллизационному [160]. Следует предположить, что это является общей схемой твердения моно- и полиминеральных наноструктурированных и высококонцентрированных вяжущих в нормальных условиях.

### **3.6. Оценка экологической безопасности высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии**

Технология получения ВАВС, обусловленная мокрым помолом, использованием природного сырья и отсутствием химически агрессивных добавок, отличается экологической чистотой и безопасностью для здоровья человека. Оценочными параметрами экологической безопасности вяжущей суспензии могут служить следующие параметры: содержание естественных радионуклидов в сырье и токсичность водных вытяжек минерального вяжущего методом фитотеста и биотестирования.

Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов (ЕРН) осуществлялось с использованием сцинтилляционного гамма-спектрометра с программным обеспечением «Прогресс». Согласно ГОСТ 30108–94 [164] и Нормам радиационной безопасности (НРБ-99/2009) [165]

материал относится к I классу (эффективная удельная активность  $A_{эфф} = 60,8$  Бк/кг, что меньше допустимого значения 370 Бк/кг). Следовательно, ВАВС на основе гранодиорита является малоопасной, что определяет возможность ее использования во всех видах строительства (приложение 6).

Определение токсичности материалов производилось с учетом одного из наиболее эффективных и достаточно простых способов, позволяющего обосновать класс опасности по Фитотесту [166]. Суть метода основана на измерении интенсивности прорастания корней семян тест-культуры (злаковых), помещенных в водную вытяжку исследуемых материалов. В качестве модельной тест-культуры использовались семена овса, которые дают наиболее стабильные и воспроизводимые данные по сравнению с семенами других культур (предварительная всхожесть семян должна составлять не менее 95 %).

Для проведения дополнительного сравнительного анализа исследовались образцы не только ВАВС на основе гранодиорита, но и наноструктурированного вяжущего на основе кварцевого песка, цемента марки ЦЕМ I 42,5Н, основные характеристики которых представлены в гл. 2.

В соответствии с методикой [166–168] затвердевшие образцы были измельчены до порошкообразного состояния. Затем навески по 10 г помещали в мерные колбы и заливали дистиллированной водой. После интенсивного размешивания содержимое колб отстаивалось при комнатной температуре в течение суток. В дальнейшем по истечению двухчасового встряхивания на универсальном шейкере ЛАБ-ПУ-02 пробы фильтровались через фильтр «Синяя лента». По методике рабочие растворы представляют собой разведение полученного экстракта (модельная среда, характеризующая содержание химических компонентов в исследуемом материале) дистиллированной водой в соотношении 1/10, 1/100, 1/1000 и 1 (неразведенный).

Контрольной средой для проращивания тест-культуры выступает дистиллированная вода с начальным уровнем  $pH = 6,3$ . Основной опыт заключается в том, что на дно каждой чаши Петри, куда предварительно помещена

фильтровальная бумага, укладывали отобранные неповрежденные семена овса в количестве 25 штук. После чего все чаши были затворены водной вытяжкой исследуемого материала объемом 5 мл, с равномерным распределением раствора по всему дну чаши, и помещены в термостат на 7 суток.

По истечению указанного времени был осуществлен контрольный замер длины корней зерна тест-культуры в контрольных и опытных пробах, причем объектом измерения у каждого семени являлся корень максимальной длины.

При расчетном способе, как правило, учитывается лишь длина корня наиболее активного проростка овса, что не даёт полного представления о фитотоксичности исследуемого материала. Поэтому независимо от расчетных данных необходимо проводить визуальную оценку исследуемых образцов.

Все пробы характеризуются наличием проросших семян тест-культуры (рисунок 3.18). Различия состоят в неодинаковой длине корней и степени чистоты самих семян. Наиболее чистыми, т.е. без видимых дефектов, наблюдаются зерна овса, находящиеся в водной вытяжке образца НВ на основе кварцевого песка. В экстракте из ВАВС и портландцемента встречается незначительное количество семян темного цвета. Контрольный образец несколько выделяется за счет того, что количество затемнений выросло. Наблюдается присутствие зерен без элементов корневой системы.

Определение фитотоксического эффекта проводится путем сопоставления результатов контрольных и опытных семян тест-культуры. В качестве количественной оценки фитозффекта выступает расчетная величина  $E_T$  (эффект торможения), которая определяется по формуле 3.13:

$$E_T = \frac{L_k - L_{оп}}{L_k} \cdot 100 \%, \quad (3.13)$$

где  $L_k$  – средняя длина корней тест-культуры в контрольном растворе (мм),  
 $L_{оп}$  – средняя длина корней тест-культуры в опытном (рабочем) растворе (мм).

Цемент



НВ  
(кварц)



ВАС  
(грано-  
диорит)



Разбавление

1 (неразведенный)

10

100

1000

**Рисунок 3.18** – Интенсивность прорастания зерен овса при различных концентрациях разбавления

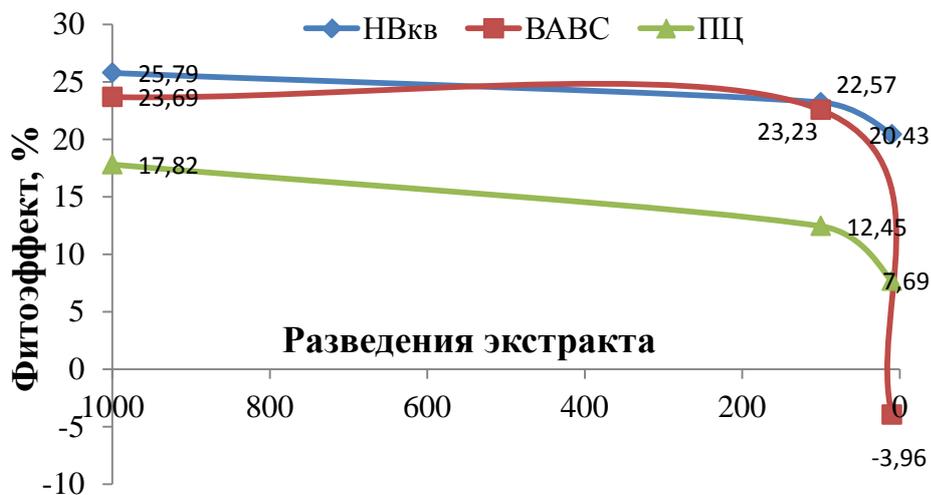
При этом порогом фитотоксичности для растений принимается эффект торможения выше 20 %. Аналогичный показатель для животных организмов принимается за 50 %.

**Таблица 3.15** – Зависимость эффекта торможения неразбавленного экстракта от типа вяжущего

Эффект торможения	Неразбавленный раствор
Ет, % (НВ <sub>кв</sub> )	-19,07
Ет, % (ВАВС)	20,71
Ет, % (цемент)	18,05

Интерес представляет концентрированный, т.е. неразбавленный раствор, который может оказывать максимальное влияние на рост и интенсивность процесса ингибирования при прорастании корней тест-культуры (таблица 3.15).

Результаты расчетного значения фитозффекта в зависимости от типа вяжущего и концентрации экстракта представлены в графической форме (рисунок 3.19).



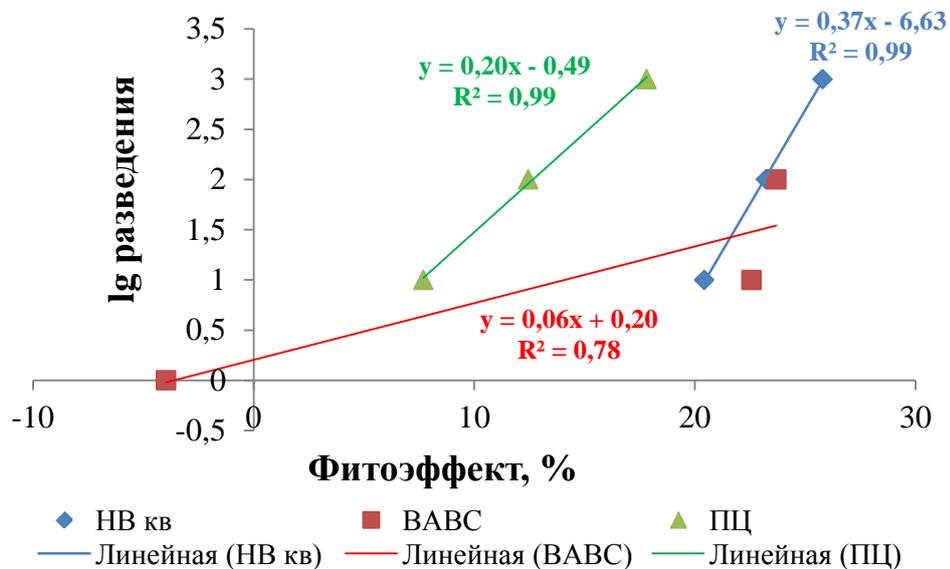
**Рисунок 3.19** – Динамика фитозффекта в зависимости от разведения экстракта исследуемых материалов

Результаты экспериментальных данных для каждого типа вяжущего вещества отражают степень токсичности и биопозитивность исследуемых материалов. У всех образцов намечается общая тенденция: увеличение степени разбавления экстрактов приводит к увеличению ингибирующего действия на рост корней семян. Объяснением может служить следующее. Дистиллированная вода представ-

ляет собой воду максимально очищенную от всякого рода примесей (микро- и макроэлементов, солей, посторонних включений), тяжелых металлов, вирусов, бактерий. А экстракты, полученные на вяжущих, в любом случае содержат различные элементы, создающие питательную среду для роста и развития растительной культуры. Следовательно, разбавление систем водой приводит к снижению содержания питательных веществ и элементов, в результате чего эффект торможения растет.

У ВАВС на основе гранодиорита при концентрации 1:10 фитозффект имеет отрицательное значение. Это указывает на то, что эффект торможения отсутствует, а показатели прорастания лучше, чем у контрольного образца. При дальнейшем разбавлении фитозффект меняет знак на положительный и находится около значения 20.

В дальнейшем было вычислено уравнение регрессии  $\lg R = -mE_T + b$ , которое наиболее адекватно описывает прямолинейный характер зависимости  $\lg R = f(E_T)$ . Функциональные зависимости образцов НВ и ПЦ описываются уравнениями соответственно:  $y=0,37x-6,63$  и  $y=0,20x-0,49$  (коэффициент достоверности аппроксимации  $R=0,99$ ), а ВАВС –  $y=0,06x+0,20$  ( $R=0,88$ ) (рисунок 3.20).



**Рисунок 3.20** – Зависимость  $\lg R = f(E_T)$  по влиянию разных вяжущих веществ на семена растений<sup>18</sup>

<sup>18</sup> Точками отмечены экспериментальные данные

Коэффициент корреляции ( $R$ ) отражает степень линейного приближения экспериментальных и эмпирически вычисленных (по уравнению) значений фитоэффектов. Данный коэффициент нормирован от 0 до 1. Если он равен или приближен к 1, то имеет место полная корреляция с моделью, если – 0, то уравнение регрессии неудачно описывает зависимость  $\lg R = f(E_T)$ . Таким образом, система ВАВС по адекватности результатов несколько уступает бесцементному НВ на основе кварца, но является допустимым.

Определение токсичности различных вяжущих веществ осуществлялось также путем биотестирования на тест-объектах – ветвистоусых рачках рода дафний (*Daphnia magna* Straus, Cladocera, Crustacea), которых достаточно широко применяют в виду их высокой чувствительности к токсикантам различной природы [169]. В эксперименте следует использовать дафний в возрасте до 24 часов, которых кормят за 2–3 часа до начала биотестирования. При биотестировании требуется определенное количество тест-объектов. Для этого предварительно 20–30 самок дафний с выводковыми камерами, полными яиц или зародышей, за сутки до начала эксперимента пересаживают в стеклянную посуду с водой для культивирования и вносят корм. После появления молоди взрослых особей удаляют из сосуда.

Методика основана на определении смертности и изменений в плодовитости дафний при воздействии токсических веществ, присутствующих в исследуемой водной среде, по сравнению с культивационной водой (контроль) [170]. Использовалась методика кратковременного биотестирования, при которой показателем выживаемости служило среднее количество тест-объектов, выживших в тестируемых водных вытяжках в течение 96 часов по сравнению с контролем.

В качестве контрольной среды выступает питьевая вода, которую предварительно отстаивали и аэрировали в течение 3–7 суток (до полного дехлорирования). Исследуемые водные среды представляют собой пробы водных вытяжек, для получения которых использовали образцы-кубики вяжущих (ВАВС,

НВ на основе кварца и портландцемента) с размером ребра 20 мм и заливали дистиллированной водой в соотношении 1:10 по массе.

**Таблица 3.16** – Значение рН для различных вяжущих

Вид вяжущего	рН
Портландцемент (ПЦ)	9,2
НВ на основе кварца (НВ)	7,6
БАВС	8,0

Для миграции химических соединений из образцов в водную среду пробы выдерживали при комнатной температуре в течение 10 суток. Далее пробы фильтровали, и у них определяли рН (таблица 3.16). После разбавления в концентрациях 1:1 и 1:3 (водная вытяжка:вода) образцы подвергали

биотестированию.

В каждый опытный и контрольный сосуд помещали по 10 дафний. Процесс переноса молодых рачков осуществляется стеклянной трубкой диаметром 5–7 мм, погрузив ее в воду. Во время биотестирования дафний не кормили.

Учет выживших дафний осуществляли через 1, 24, 48, 72, и 96 часов. При этом в начальный период эксперимента (до 4 ч.) наблюдения проводили ежечасно, в последующее время 1–2 раза в день. Время гибели дафний отмечали по наступлению неподвижности даже при легком покачивании колбы. Суть биотестирования заключается в подсчете выживших и погибших организмов, и их процентной доли. Летальность погибших дафний (А, %) в тестируемой воде по сравнению с контролем рассчитывают по формуле:

$$A = \frac{X_k - X_t}{X_k}, \quad (3.14)$$

где  $X_k$  – среднее количество дафний, выживших в контроле;

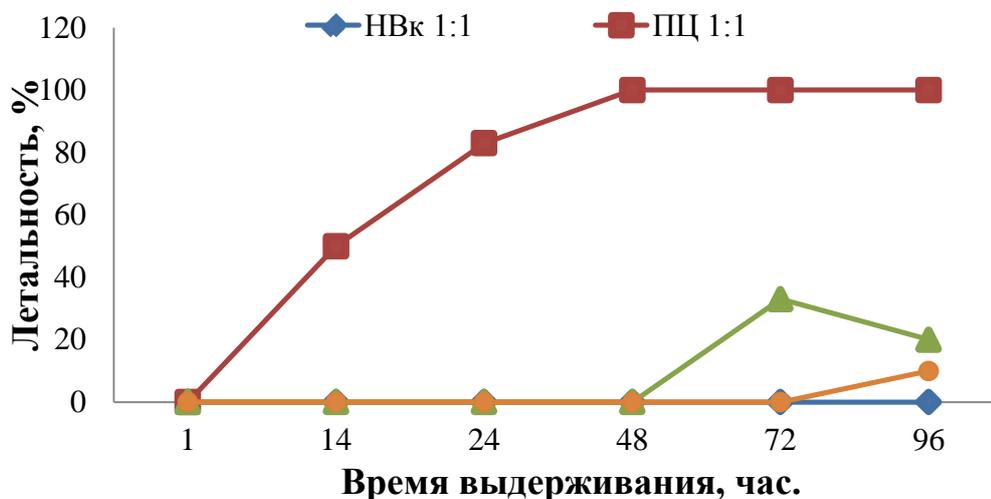
$X_t$  – среднее количество дафний, выживших в тестируемой среде.

Если  $A \leq 10\%$ , то исследуемая проба не оказывает острого токсического действия (безвредная кратность разбавления). При  $A \geq 50\%$  водная вытяжка образца оказывает острое токсическое действие (средняя летальная кратность разбавления).

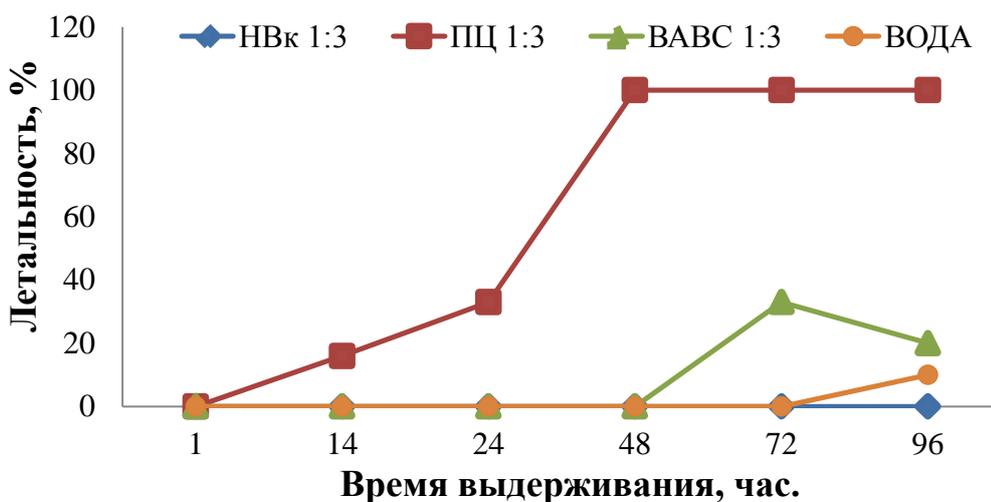
Результаты эксперимента представлены в виде влияния времени выдерживания на летальность тест-объектов при концентрациях 1:1 и 1:3 (рисунки 3.21 и

3.22). Водные вытяжки культивационной среды, НВ и ВАВС не зависят от концентрации и имеют одинаковые значения. Отличается лишь цемент, со снижением разбавления которого повышается смертность особей дафний.

Следует отметить, что проба НВ на основе кварца имеет на всем временном диапазоне выдерживания нулевые значения летальности. Это говорит о том, что в течение наблюдаемых 96 часов все подсаженные особи остались живы. Немного уступает в показателях система ВАВС, характеризующаяся повышением показателя летальности до 30 % после 72 часах наблюдения.



**Рисунок 3.21** – Оценка интенсивности токсикологического эффекта водных вытяжек различных вяжущих при концентрации 1:1



**Рисунок 3.22** – Оценка интенсивности токсикологического эффекта водных вытяжек различных вяжущих при концентрации 1:3

Резко отличается проба портландцемента, где смертность наступает уже в первые сутки наблюдения и достигает максимума (100-процентной смертности дафний) на 48 часах выдерживания. Данное обстоятельство указывает на присутствие в цементных вытяжках при различных концентрациях разбавления веществ, которые оказывают острое токсическое действие на живые организмы.

Сравнительная оценка результатов биотестирования показала, что ВАС не приводит к гибели молодых рачков дафний и не оказывает острого токсического действия.

Таким образом, на основе проведенного комплекса исследований можно утверждать, что высококонцентрированная алюмосиликатная вяжущая суспензия на основе гранодиорита характеризуется низким содержанием естественных радионуклидов в сырье и низкой степенью токсичности в соответствии с параметром фитоэффекта и при биотестировании. Данные вяжущие и материалы на их основе являются биопозитивными и экологически безопасными по отношению к среде жизнедеятельности человека.

### **3.7. Выводы**

1. Разработана высококонцентрированная алюмосиликатная вяжущая суспензия на основе полнокристаллических пород кислого состава группы гранодиоритов, технология получения которой заключается в одностадийной механической активации крупной фракции отсева гранодиорита (более 1,25 мм) в присутствии модификатора – жидкого стекла. Преимущество выбранной фракции обусловлено содержанием в ней минимального количества слоистых алюмосиликатов, которые негативно сказываются на механохимическом синтезе суспензии.

2. Проведена оценка энергетического состояния высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии по методу ОВРК, который реализован путем измерения краевого угла смачивания поверхности высушенной суспензии на границе раздела фаз и расчета полярной и дисперсионной составляющих поверхностного натяжения образцов. Изменения величины изобарно-изотермического

потенциала поверхности вяжущей суспензии представляют собой отображение процесса изменения избыточной поверхностной энергии, расходуемой системой на образование прочных физических и химических связей, что позволяет обосновать сокращение продолжительности помола сырья за счет достижения высокого значения активности. В результате стало возможным оптимизировать технологический процесс получения ВАВС на основе гранодиорита, выявив наиболее эффективные временные параметры.

3. Определение гранулометрического состава, электрокинетической стабильности полиминеральной и полидисперсной суспензии, анализ влияния стабильности помола позволили подтвердить наиболее эффективные этапы и рассмотреть состоятельность продолжительности механоактивации до 11 часов. За указанное время система достигает необходимого уровня дисперсности при условии размалываемости всех компонентов, равномерного распределения мелких частиц, достаточной стабильности и формирования активных связей.

4. Анализ реологических и прочностных характеристик модифицированной ВАВС показал, что использование триполифосфата натрия, рекомендованного в ранее выполненных работах по получению наноструктурированного вяжущего на силикатном сырье, при помоле суспензии приводит к потере пластифицирующего эффекта и, как следствие, к дополнительным материальным и трудовым затратам. Применение раствора ПВС способствует значительному повышению вязкости. Эти факты указывают на нецелесообразность введения данных компонентов непосредственно в вяжущую суспензию.

5. Установлен механизм влияния раствора поливинилового спирта на структурообразующие процессы ВАВС, заключающийся в формировании ассоциатов за счет связывания частиц вяжущего в виде объемных сетевых структур, создающих подобие каркаса. Поливиниловый спирт выполняет роль неионогенного регулятора размерности и стабильности этих формирующихся структур, определяющих и управляющих свойствами материала в целом. Исходя из нерациональности использования ПВС при помоле вяжущей суспензии, но положительного его влияния на процесс структурообразования при твердении, можно сделать вывод о

необходимости изучения способов введения данного компонента в ВАВС после ее получения, на стадии приготовления пенобетонной смеси.

6. Этапы твердения гранодиоритового ВАВС можно представить в виде последовательности процессов (феноменологической модели): I – механохимическое растворение породообразующих минералов гранита (кварца и плагиоклаза) с образованием коллоидных растворов ортокремниевой и алюмокремниевых кислот; II – протекание поликонденсационных процессов ортокремниевой кислоты; III – избирательная эпитаксиальная кристаллизация кремниевой кислоты на частицах кварца, а алюмокремниевых кислот с захватом из раствора ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{+2}$  – на частицах плагиоклаза. При этом, предположительно, формируются межчастичные связки (интерфейсы), которые формируют монолитный каркас консолидированного вяжущего за счет образования кристаллизационных контактов между дисперсными частицами вяжущей суспензии.

7. Проведена оценка экологической безопасности высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии, которая характеризуется низким содержанием естественных радионуклидов в сырье и низкой степенью токсичности в соответствии с параметром фитозффекта и при биотестировании. Данные вяжущие и материалы на их основе являются биопозитивными и экологически безопасными по отношению к среде жизнедеятельности человека.

#### **4. ЯЧЕИСТЫЕ БЕТОНЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ ВЯЖУЩЕЙ СУСПЕНЗИИ**

На основе литературного обзора (гл. 1) и проведенных исследований (гл. 3) обоснована актуальность и перспективность получения и применения высококонцентрированной вяжущей суспензии, сырьевой базой которой являются алюмосиликатные породы – гранодиориты. Ранее не рассматривались вопросы производства ячеистых композитов на основе высококонцентрированного алюмосиликатного вяжущего, полученного на основе интрузивных пород кислого состава. В связи с этим планируется разработать составы пенобетона с использованием ВАВС на основе гранодиорита, изучить их структурные, физико-механические характеристики, которые позволят определить их значение и место в общей классификации строительных материалов.

##### **4.1 Структурные особенности модифицированных пенных систем**

В ряде работ экспериментально обосновано применение бесцементного вяжущего вещества типа ВКВС в технологии получения легковесных материалов теплоизоляционного и конструкционно-теплоизоляционного назначения [33, 46–48]. Несмотря на преимущества данного вида вяжущего, оно обладает длительными сроками твердения (сушки), что существенно затрудняет процесс получения пенобетонов на их основе. В связи с этим появляется необходимость в особом контроле при подборе сырьевых компонентов. Так, предъявляются дополнительные требования к применяемым пенообразующим добавкам. Для обеспечения формирования необходимой пластической прочности сырца и рациональной поровой структуры готовых изделий пенные системы должны отличаться высокой стабильностью и однородностью во времени, а также малым синерезисом (водоотделением).

При условии, когда система имеет сокращенные сроки жизни пены, требуется применение различных стабилизаторов неорганической и органической природы. К примеру, используют высокодисперсные минеральные компоненты такие, как мел, микрокремнезем и др. [171, 172]. Однако, ввиду высокой гигроскопичности их использование при получении пенобетонов на основе ВАВС затруднено, что приводит к существенному увеличению вязкости системы в целом и невозможности технологического этапа формования изделий.

В данной работе предложено использование органических добавок для комплексного модифицирования системы на основе ВАВС. Но, как известно, органические компоненты могут оказывать негативное влияние на пенообразователи, выступая пеногасителями. В связи с этим на начальном этапе проведен комплекс исследований пенообразующих добавок различных типов, который включал определение основных характеристик: кратности, стойкости, плотности.

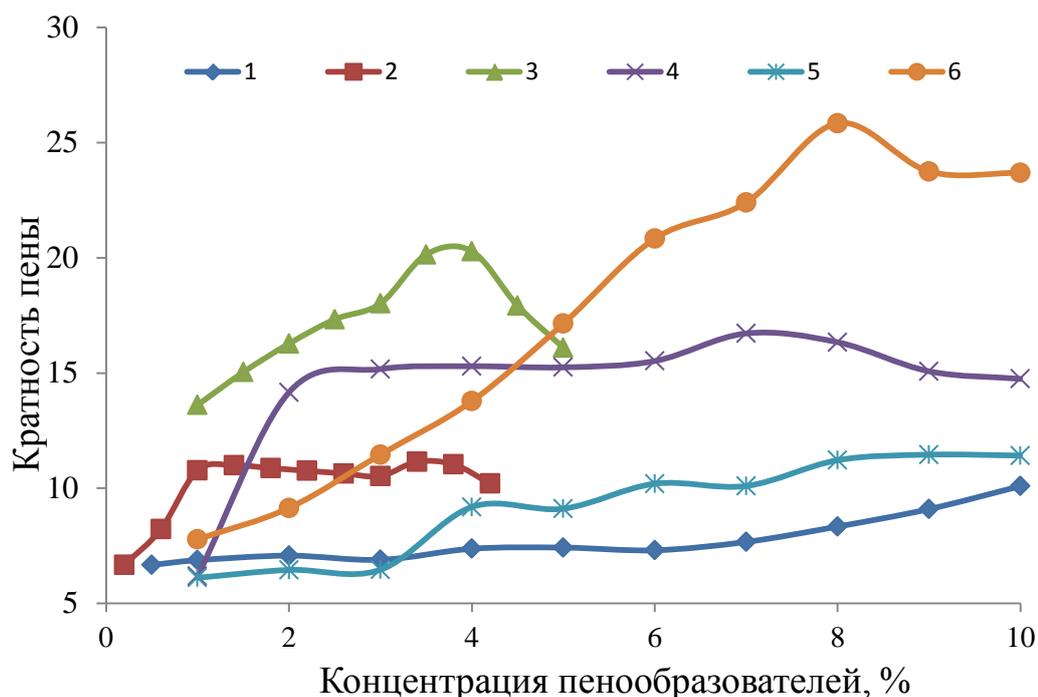
В работе использовались синтетические пенообразователи (ПО) – *Пеностром* и *ПБ-Люкс*, протеиновые – *Reniment SB31L*, *Foamin* и *GreenFroth*. Последний ПО имеет разновидности:

- *GreenFroth классический*, получаемый из отходов животноводства. В связи с этим его основу составляет животный белок;
- *GreenFroth V*, производимый из растительного белка.

Пены получали путем перемешивания водного раствора пенообразователя в течение 5 минут с использованием лабораторной верхнеприводной мешалки RW16. Диапазон применяемых дозировок выбран в соответствии с рекомендациями производителей. Ввиду этого концентрации различных пенообразователей в представленной области построения отличаются (рисунок 4.1–4.3).

Кратность пены представляет отношение объемов полученной пены и водного раствора пенообразователя. Как правило, высокократные пены – это пены с большим содержанием газовой фазы и полидисперсными пораами, равномерно расположенными в объеме, что повышает однородность распределения твердой фазы в поризованной системе. Синтетические пенообразователи, обусловленные высокой кратностью, исследовались при дозировке до 5 % от массы воды. Данные добавки

характеризуются высокой кратностью даже при низких концентрациях (не ниже 7). Согласно результатам данного показателя Пеностром имеет оптимальную концентрацию 1 %, ПБ–Люкс – около 4 %. В протеиновых пенообразователях с увеличением дозировки пенообразующая способность растет, что связано с мицеллообразованием. Среди протеиновых пенообразователей наибольшей кратностью 25 характеризуется GreenFroth V при дозировке 8 % (рисунок 4.1).



**Рисунок 4.1** – Зависимость кратности пены от концентрации пенообразователей:

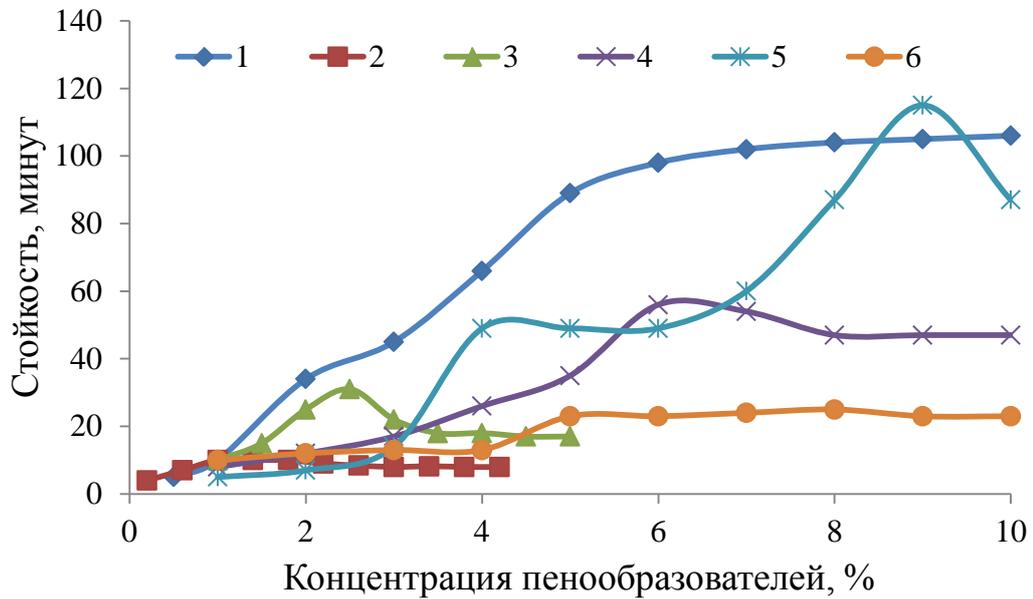
1 – Reniment SB31L, 2 – Пеностром, 3 – ПБ–Люкс,

4 – Foamin, 5 – GreenFroth классический, 6 – GreenFroth V

Определение устойчивости пены осуществлялось наблюдением за состоянием пены, а именно оседанием столба пены в единицу времени. Наилучшей пеностабильностью характеризуются пенообразователи Reniment SB31L и GreenFroth классический. При этом GreenFroth имеет два пика: при высоком расходе – концентрация 9 % и при более низком – концентрация 4 % (рисунок 4.2).

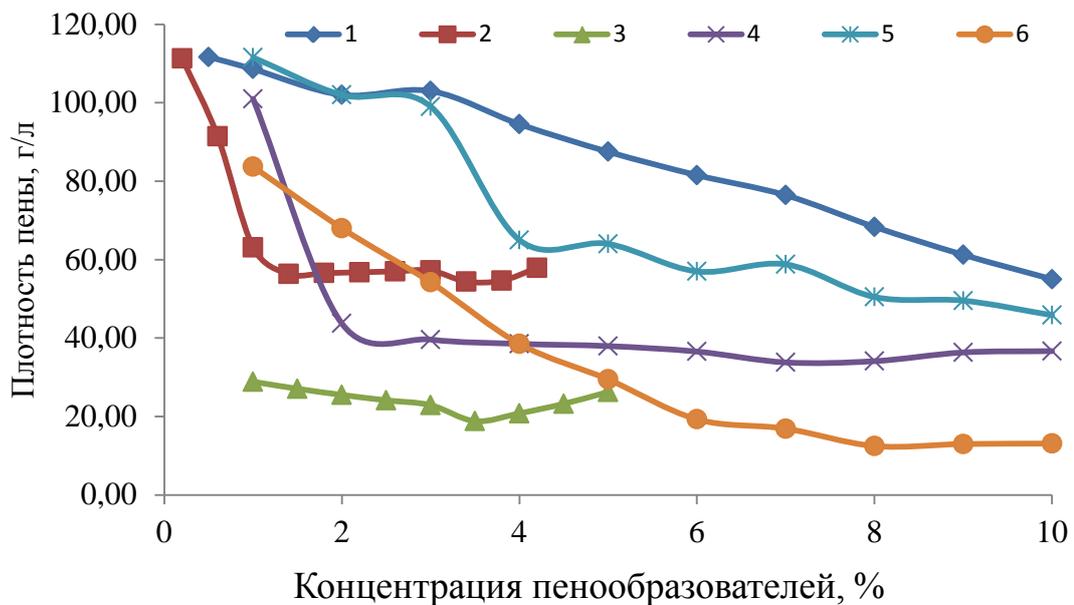
Плотность является важной характеристикой качества пены, которая оказывает непосредственное влияние на плотность готового изделия. Анализ результатов показывает, что при увеличении концентрации большинства использованных пенообразователей происходит снижение плотности (рисунок 4.3). В свою очередь, уменьшение данного показателя указывает на возрастание содержания газо-

вой фазы в пенных структурах. Рекомендовано применять пену с плотностью 50–70 г/л, хотя данный параметр выбирается с точки зрения проектируемой плотности конечного материала.



**Рисунок 4.2** – Зависимость стойкости пены от концентрации пенообразователей:

1 – Reniment SB31L, 2 – Пеностром, 3 – ПБ-Люкс,  
4 – Foamin, 5 – GreenFroth классический, 6 – GreenFroth V



**Рисунок 4.3** – Зависимость плотности пены от концентрации пенообразователей:

1 – Reniment SB31L, 2 – Пеностром, 3 – ПБ-Люкс,  
4 – Foamin, 5 – GreenFroth классический, 6 – GreenFroth V

С учетом определенных характеристик для каждого пенообразователя выбрана концентрация: Reniment SB31L – 6 %; Пеностром – 1 %; ПБ–Люкс – 2,5 %; FoamIn – 6 %; GreenFroth – 4 и 9 %; GreenFroth V – 5 и 8 % (две концентрации выбраны из учета малых и увеличенных расходов ПО).

Особое внимание уделялось стойкости пен, для этого определялись стойкость в поризованном растворе, коэффициенты стойкости по объему и синерезису. Также использовался метод наблюдения за процессом синерезиса модифицированных пенных структур в натуральных условиях с визуализацией результатов в виде фотографий.

Стойкость пены в поризованном растворе рассчитывается по следующему выражению:

$$C_{\text{цт}}^{\text{п}} = \frac{V_{\text{цт}}^{\text{пор}}}{V_{\text{цт}} + V_{\text{пен}}}; \quad (4.1)$$

где  $V_{\text{цт}}^{\text{пор}}$  – объем полученного поризованного теста, л;

$V_{\text{цт}}$  – объем цементного теста, л;

$V_{\text{пен}}$  – объем пены, л.

Определение данного показателя осуществляется по следующей методике. Для формирования 1 л поризованной смеси в равных количествах смешивается цементное тесто с В/Ц=0,4 и пена. Далее производится перемешивание смеси в течение 1 минуты и замер высоты ее столба. После по выражению 4.1 рассчитывается значение стойкости пены в поризованном растворе. Пену следует считать удовлетворительной, если значение  $C_{\text{цт}}^{\text{п}}=0,8–0,85$ , качественной – если  $C_{\text{цт}}^{\text{п}}>0,95$ .

В виду того, что работа направлена на разработку и исследование пенобетона на основе бесцементной высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии, то определение стойкости пены в поризуемом растворе осуществлялось не только по указанной методике, т.е. с цементным тестом при В/Ц=0,4, но и с ВАВС.

В естественном состоянии ВАВС представляет собой систему с влажностью 22 %. Для сопоставления результатов алюмосиликатное вяжущее было доведено до водотвердого отношения 0,4 (ВАВС<sub>0,4</sub>). Также проведены аналогичные исследования с бесцементным вяжущим на основе кварцевого песка (НВ), с естественной влажностью около 18 % (таблица 4.1).

Согласно полученным данным можно сказать, что все пенообразующие добавки в цементном растворе характеризуются качественной пеной, так как значения  $C_{\text{цт}}^{\text{п}}$  больше и близки к 0,95. Максимальным значением стойкости характеризуется GreenFroth на животной и растительной основе при сниженном расходе. При этом поризация пены наноструктурированным вяжущим силикатного состава также показывает высокую стойкость, за исключением состава с классическим GreenFroth, где показатели пены ниже удовлетворительного. Применение алюмосиликатной суспензии приводит к изменению общего состояния поризованных систем: значения стойкости у большинства пенообразователей низкие. Из данного ряда выбиваются пенообразователи Foamin и GreenFroth V, которые имеют высокие значения стойкости пены.

**Таблица 4.1** – Стойкость пены в различных поризованных растворах

Пенообразователь	Reniment SB31L	Пено- стром	ПБ- Люкс	Foamin	GreenFroth		GreenFroth V	
					4	9	5	8
Концентрация ПО, %	6	1	2,5	6	4	9	5	8
$C_{\text{цт}}^{\text{п}}$	0,96	0,98	0,94	0,96	0,99	0,97	0,99	0,95
$C_{\text{нв}}^{\text{п}}$	0,89	0,98	0,95	0,98	0,62	0,63	0,85	0,99
$C_{\text{нв},0,4}^{\text{п}}$	0,98	0,99	0,99	0,98	0,74	0,80	0,98	0,98
$C_{\text{вавс}}^{\text{п}}$	0,55	0,61	0,55	0,90	0,55	0,55	0,82	0,90
$C_{\text{вавс},0,4}^{\text{п}}$	0,60	0,76	0,60	0,99	0,60	0,61	0,95	0,98

С учетом полученных данных и необходимости повышения стабильности и стойкости ячеистой системы на основе бесцементной алюмосиликатной суспензии интерес вызывает пенообразователь белкового состава GreenFroth. Влияние его состава на бесцементное вяжущее и материалы на его основе требует дальнейшего исследования.

Устойчивость пен оценивается не только уменьшением общего объема пены и изменением дисперсного состава, но и устойчивостью к вытеканию жидкости из пленок. Процесс синерезиса представляет собой многостадийный процесс, заключающийся в вытекании жидкости из пленок в каналы; вытекании жидкости вследствие укрупнения пузырьков при внутреннем разрушении пены; накоплении жид-

кости в нижней части столба пены; выделении жидкости из пены [31].

Оценочным параметром пены является также коэффициент стойкости по синерезису ( $K_c^n$ ) и объему ( $K_V^n$ ), что определяется процессами синерезиса [44, 173]. Данные показатели рассчитываются, исходя из следующих выражений:

$$K_c^n = 1 - \frac{M_c}{\rho_n}; \quad (4.2)$$

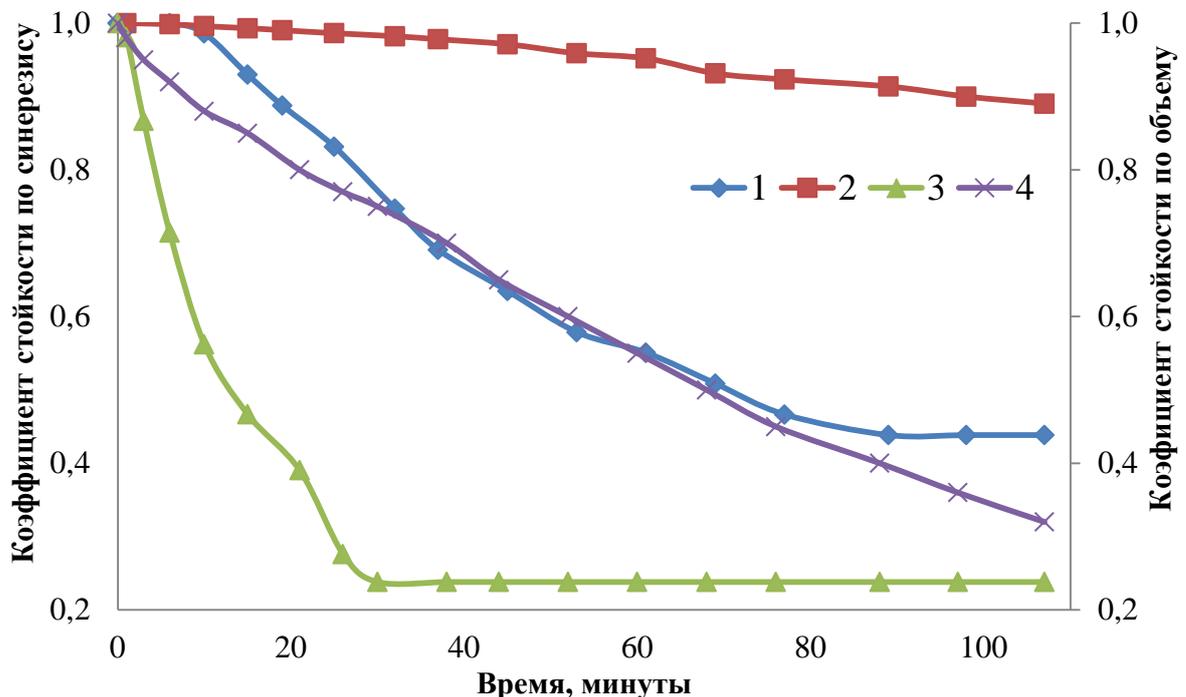
$$K_V^C = 1 - \frac{V_n - V_\tau}{V_n}; \quad (4.3)$$

где  $M_c$  – масса синерезиса 1 л пены (количество выделившейся воды), г;

$\rho_n$  – плотность пены, г/л;  $V_\tau$  – изменяемый во времени объем пены, л;

$V_n$  – начальный объем пены, л.

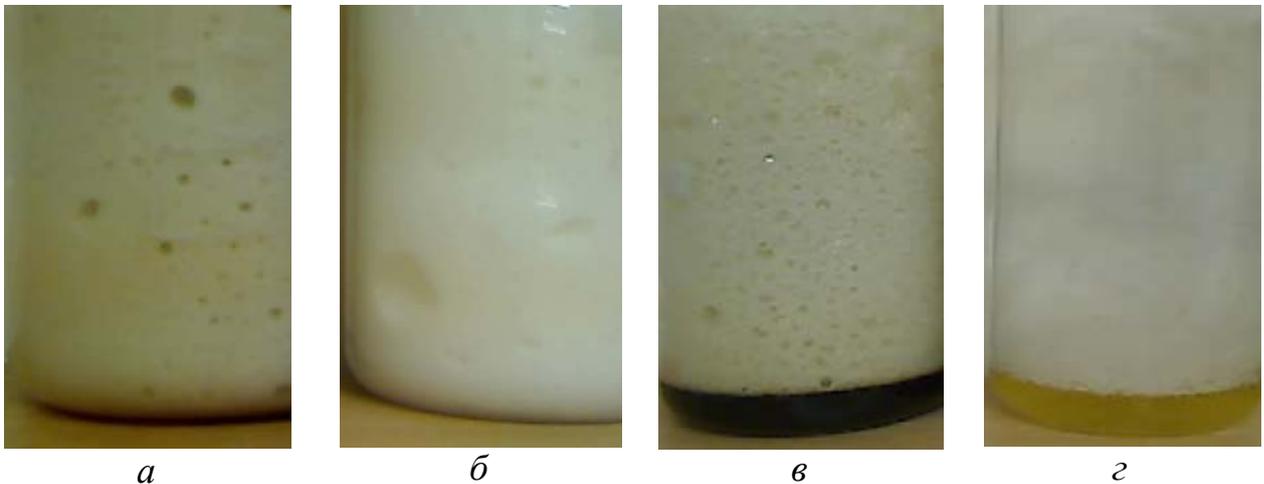
Анализ результатов снова подчеркнул, что, несмотря на подобие составов, пенообразователи GreenFroth двух типов отличаются характеристиками и длительностью жизни пены. Пенообразователь на растительной основе проявляет более сниженную устойчивость как по синерезису, так и по объему (рисунок 4.4).



**Рисунок 4.4** – Устойчивость пен, полученных с использованием растительного и животного GreenFroth, по синерезису и объему: 1 – коэффициент стойкости по синерезису GreenFroth, классический; 2 – коэффициент стойкости по объему GreenFroth, классический; 3 – коэффициент стойкости по синерезису GreenFroth V; 4 – коэффициент стойкости по объему GreenFroth V

GreenFroth V интенсивно проявляет явление синерезиса в начальный период уже через 30 минут после получения пены. При этом полного разрушения структуры пены по истечению 110 минут не происходит, что обусловлено естественной высокой стойкостью белковых пенообразователей.

Наблюдения в натуральных условиях за состоянием пен позволяют рассмотреть структурные изменения во времени. Пена из GreenFroth V представляет собой плотную структуру, состоящую из мелкодисперсных и равномерно распределенных пузырьков воздуха (рисунок 4.5). При этом структура пены на животном ПО отличается рыхлостью и наличием большого количества крупных пор, особенно по истечению длительного времени наблюдения.



**Рисунок 4.5** – Пены в зависимости от времени наблюдения

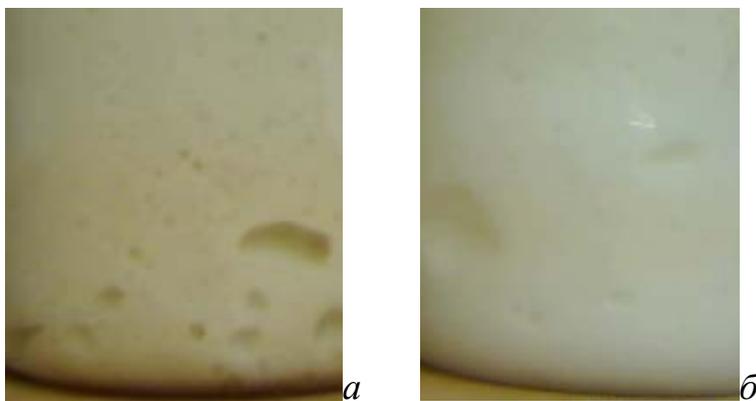
и вида пенообразователя GreenFroth: *а, в* – на основе животного белка (в начальный период); *б, г* – на основе растительного белка (с течением времени)

У пенообразователя GreenFroth на растительной основе среди положительных свойств можно выделить высокие показатели кратности (рисунок 4.1) и более низкую стоимость. При этом его низкая, но допустимая стойкость может быть улучшена путем модифицирования системы.

Известно, что стабилизация пен достигается введением в раствор веществ-стабилизаторов: карбоксиметилцеллюлозы, полиакриламида, поливинилового спирта (ПВС) и др. Эти компоненты способствуют увеличению вязкости раствора и пленок, а также замедлению синерезиса [174].

Введение органического модификатора, а именно 5 % раствора ПВС, способствует повышению стойкости сформированных пен. Оба пенообразователя характеризуются сниженными показателями водоотделения. При этом независимо от вида ПО процесс синерезиса характеризуется наличием индукционного периода, что физически выражается в «задержке» водоотделения на первоначальном периоде (до 10 минут).

Наряду с выделением жидкости из системы, происходит изменение структуры пены (рисунок 4.6, 4.7). В системах без ПВС происходит их разуплотнение, наблюдается коалесценция пенных пузырьков с общим увеличением их размера. Пены с ПВС отличаются более ровной пористой структурой.

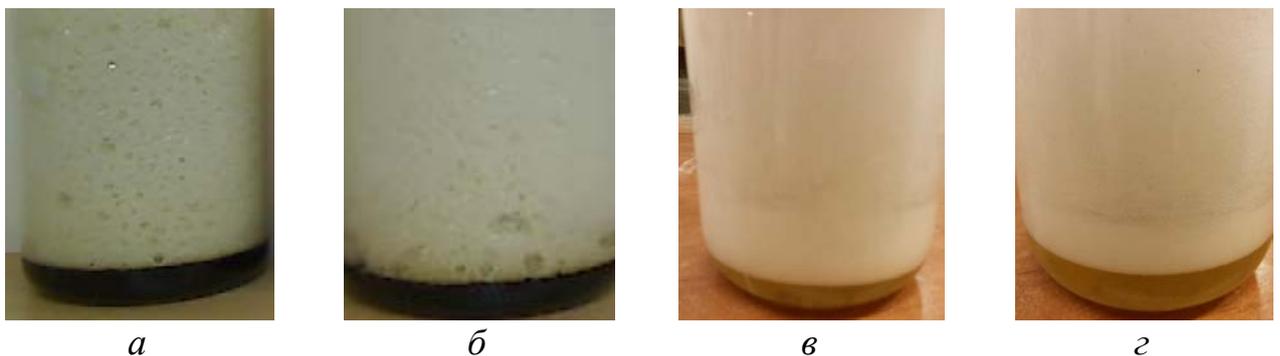


**Рисунок 4.6** – Структура пены с ПВС

через 1 минуту на основе:

а – животного белка; б – растительного белка

Эффективность пенообразователя определяется формированием пены высокой стойкости при сравнительно небольшом синерезисе. Изучение влияния раствора ПВС осуществлялось и на поризуемом растворе. Для этого получена пеномасса на основе вы-



**Рисунок 4.7** – Пены на пенообразователе GreenFroth:

а – на животной основе без ПВС; б – на животной основе белка с применением ПВС; в – на растительной основе с ПВС; г – на растительной основе без ПВС

сококцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии. Модифицирование системы раствором ПВС стабилизирует систему и формирует каркасную структуру смеси, повышая ее стабильность и стойкость, но это относится только к составу с использованием растительного пенообразователя. Также выявлено, что в системах контрольного и модифицированного составов поризованных смесей с использованием GreenFroth классического, т.е. на животной основе, проявляется коагуляция, в результате которой происходит сливание и укрупнение пор (рисунок 4.8). Образование коагуляционных структур приводит к неоднородности системы, потере агрегативной устойчивости и непригодности растворной смеси к использованию.



а

б

**Рисунок 4.8** – Поризованные смеси на основе ВАВС, модифицированные раствором ПВС, с использованием GreenFroth на основе:

а – животного белка, б – растительного белка

Данное явление, возможно, проявляется за счет структурных особенностей самих молекул белка в зависимости от их природы. Как известно, химическая структура любых белков сложена линейными цепями из аминокислот. При этом цепочки молекул растительного белка более длинные, чем животного, за счет это-

го они проявляют бóльшую стабильность. При воздействии внешних условий в виде повышения температуры, действия кислот, щелочей, солей тяжёлых металлов, определенных растворителей белок теряет свои свойства. Данный процесс носит название «денатурация белка», и проявляется в агрегации частиц белка в более крупные.

Можно провести аналогию с процессом, происходящим в поризованном растворе на основе ВАВС. Как уже было отмечено в главе 3, гранодиорит, составляющий основной сырьевой компонент при получении вяжущего, является кислой породой. К тому же при механохимическом синтезе в вяжущей системе образуются кремниевая и алюмокремниевая кислоты. В результате совместное действие пенообразователя на основе животного белка и алюмосиликатного вяжущего в композите затруднено. Недостаточно длинные молекулы белка теряют стабильность и скручиваются, белок как бы «сворачивается». В результате происходит агрегация частиц в смеси, система коагулирует.

В связи с этим исследование пенообразующих добавок различных типов и анализ их основных показателей позволяет сделать вывод о том, что интерес к использованию вызывает белковый пенообразователь GreenFroth. В тоже время использование данного пенообразователя на основе животного белка, несмотря на достаточно высокие показатели стойкости пены, невозможно в виду коагуляции частиц. GreenFroth на растительной основе обладает высокой кратностью и однородной мелкой полимодальной пористой структурой. Недостаточно высокая стойкость нейтрализуется действием стабилизатора органической природы – раствором поливинилового спирта. Таким образом, обоснована целесообразность его применения как для модификации пены, так и поризованного раствора на основе гранодиоритовой ВАВС.

#### **4.2 Реотехнологические характеристики пенобетонных смесей**

Проектирование пенобетона, несомненно, предполагает изучение реологического поведения смесей, а также его зависимости от различных факторов. Спо-

способность смеси растекаться и принимать заданную форму, сохраняя при этом монолитность и однородность, является важным технологическим параметром, который определяет режимы перемешивания, транспортирования и формования пенобетонной смеси [31]. Реологические исследования многокомпонентных пенобетонных смесей позволяют производить обоснованный выбор рациональных режимов приготовления, что повысит качество пенобетонных изделий за счет уменьшения их восприимчивости к внешним факторам и колебаниям технологических параметров в процессе производства, а также будет способствовать стабилизации физико-механических показателей готовых изделий [175].

Прежде чем приступить к определению и анализу реологических характеристик следует рассмотреть и выбрать оптимальный способ приготовления пенобетонных смесей на основе ВАВС. Проанализированы три способа смешения компонентов (рисунок 4.9), которые были выполнены с помощью лабораторной верхнеприводной мешалки RW16.



**Рисунок 4.9** – Способы получения пенобетона на основе высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии

Первый способ представляет собой стадийный процесс получения конечного материала и заключается в предварительном приготовлении пены. При этом скорость лабораторной мешалки максимальная (1000 об./мин.). В последующем в пену вводился вяжущий компонент, куда предварительно был внесен раствор

ПВС. При перемешивании смеси скорость вращения рабочего ротора снижена до 200–300 оборотов в минуту.

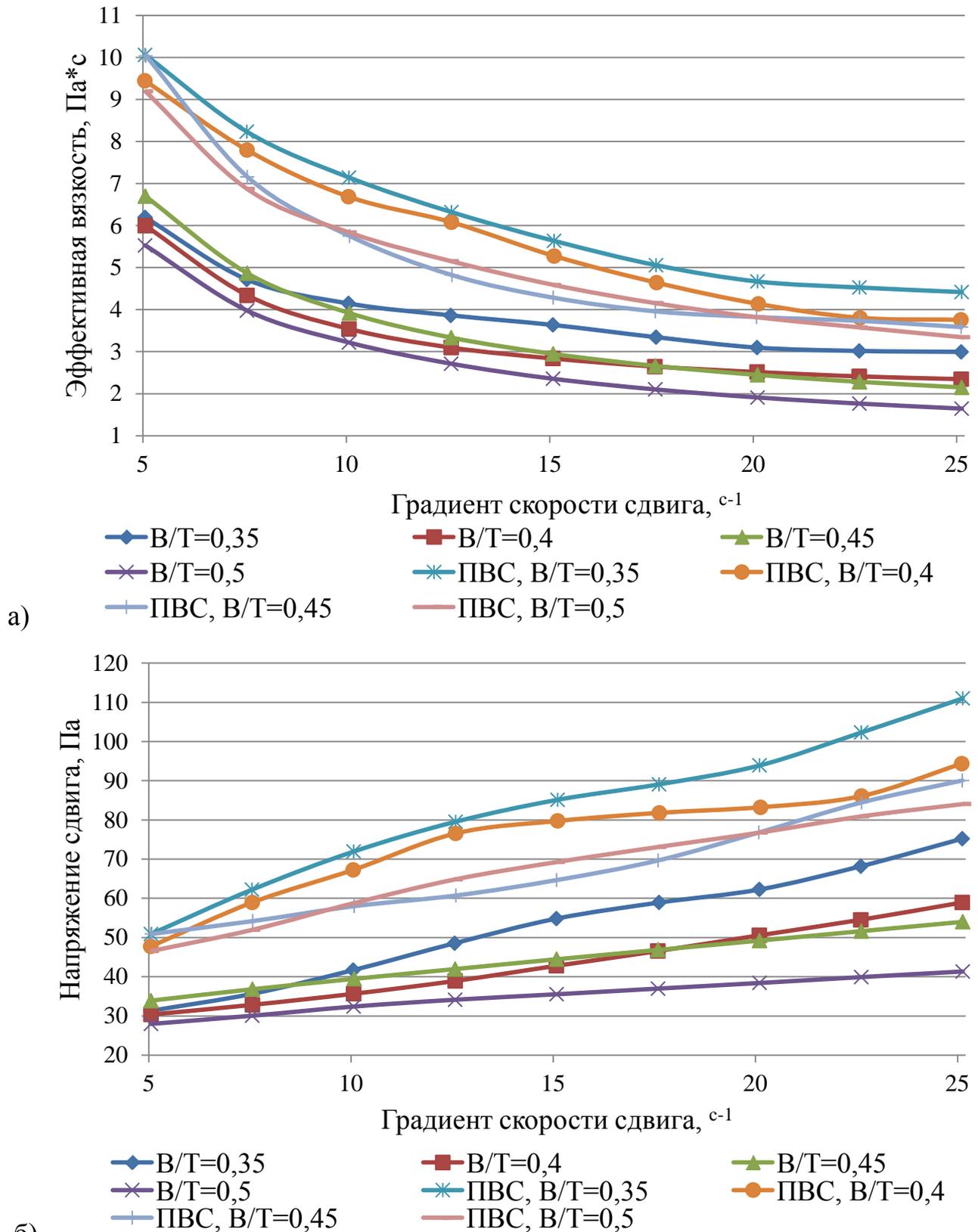
Второй способ имеет три стадии: получение пены при активации водного раствора пенообразователя; введение в пену раствора ПВС; минерализация пенной структуры вяжущим. При этом аналогично первому способу скоростной режим мешалки на первом этапе, т.е. при получении пены, максимальный, а последующие два этапа при вращении ротора 100–200 об./мин. Резкое введение компонентов негативно сказывается на стабильности системы.

Третий способ подразумевает одновременное смешение всех компонентов. В данном случае скорость вращения мешалки поднимается постепенно до 1000 оборотов в минуту. Выявлено, что значительных отличий по характеристикам, как пенобетонной смеси, так и конечного изделия, нет. В связи с этим рациональным способом получения пенобетона на основе бесцементного ВАВС следует считать наиболее простой с технологической точки зрения способ № 3, заключающийся в одновременном смешении всех компонентов. Переход на полупромышленные и промышленные объемы производства предполагает использование технологичных смесительных установок, которые формируют условия для получения наиболее стабильных систем с высоким выходом пеномассы.

Таким образом, для проведения реологических исследований пенобетонных смесей модельные системы приготавливались в соответствии со способом № 3. При этом были получены смеси двух видов при разном водотвердом отношении ( $V/T = 0,35; 0,4; 0,45$  и  $0,5$ ). Первый вид представлен немодифицированными пенобетонными смесями, второй – модифицированными раствором ПВС.

Результатом съемки на приборе Rheotest RN4.1 являются реограммы, отображающие результаты поведения систем при прямом ходе, т.е. период воздействия от состояния покоя до максимально заданной скорости.

Исследуемые пробы на всем диапазоне измерения (т.е. при градиенте скорости сдвига от 5 до  $25 \text{ с}^{-1}$ ) характеризуются свойственным для данных систем тиксотропным типом течения с плавным снижением вязкости (рисунок 4.10).



**Рисунок 4.10** – Реограммы пенобетонных смесей на основе ВАВС при разном водотвердом отношении: а – зависимость вязкости от градиента скорости сдвига; б – зависимость напряжения сдвига от градиента скорости сдвига

Для начала были рассмотрены немодифицированные пенобетонные смеси на основе бесцементного ВАВС при различном водотвердом отношении. Логично предположить, что при увеличении содержания в системе воды, ее вязкость будет снижаться, что и происходит. При этом больших отличий между результатами всех составов нет, первоначальная вязкость находится в диапазоне 5,5–6,7 Па·с. Несколько выделяется образец смеси с  $V/T = 0,45$ , но разница вязкости на начальном этапе измерения мала и составляет 7 %, что можно отнести к погрешности метода. При больших значениях градиента скорости сдвига графики выравниваются в закономерный ряд. Снижение вязкости обусловлено изменением водотвердого отношения в следующей последовательности:  $V/T = 0,35 \rightarrow 0,4 \rightarrow 0,45 \rightarrow 0,5$ .

Пенобетонные смеси, модифицированные раствором ПВС, имеют аналогичные кривые и зависимости от водотвердого отношения. Следует отметить, что модифицирование привело к повышению вязкости системы до 38 %. Это подтверждается реологическими исследованиями вяжущей суспензии, где предложен механизм влияния модификатора в виде ПВС на поведение вяжущего (п. 3.4.2).

Повышение вязкости, вызванное модификацией, является незначительным, что не ведет к существенному изменению реотехнологических свойств готовых растворных масс и, следовательно, нет никаких технологических сложностей при транспортировании смесей к пунктам формования.

### **4.3 Составы и физико-механические свойства пенобетона**

Важной задачей при проектировании эффективных материалов строительного назначения является рациональный подбор сырьевых компонентов и их соответствующей технологической подготовки. Проектирование составов композитов с рядом нормируемых и заданных строительно-технологических свойств обуславливает основную задачу технологии производства как материалов, так и конструкций на их основе. Развитие теоретических представлений и эмпирической базы материаловедения позволяют значительно расширить традиционный подход

к проектированию составов, используя технологические расчеты для задач, ранее решавшихся экспериментальным путем. Одним из методов повышения эффективности проведения научно-исследовательских работ является использование математических методов планирования экспериментов, которые позволяют обеспечить снижение затрат и продолжительности исследований при одновременном повышении качества получаемых результатов [176–178].

Метод математического планирования экспериментов дает возможность с помощью математической обработки данных получить модель исследуемых зависимостей. Действительный характер исследуемой зависимости может быть не всегда известен, но для решения практических задач достаточно найти ее приближенное выражение.

Таким образом, для разработки рациональных составов пенобетона использовалось математическое планирование эксперимента. При расчетах учитывалась влажность основного вяжущего компонента – ВАВС, которая составляла 22 %. ПВС применялся в виде водного раствора 5 % концентрации.

Оценку оптимизации свойств производили на основании анализа физико-механических характеристик пенобетона: предела прочности при сжатии и плотности композита. В качестве варьируемых параметров выступали количество вяжущего и добавки (раствора поливинилового спирта), а также водотвердое отношение (таблица 4.2).

**Таблица 4.2** – Условия планирования эксперимента пенобетона на основе ВАВС\*

Факторы		Уровни варьирования			Интервал варьирования
натуральный вид	кодированный вид	-1	0	+1	
В/Т	$X_1$	0,35	0,40	0,45	0,05
ВАВС, кг	$X_2$	312	390	468	78
Раствор ПВС, кг	$X_3$	0,75	1,25	1,75	0,5

\*состав рассчитан, исходя из объема на 1 м<sup>3</sup> смеси

На основании условий планирования эксперимента была составлена матри-

ца планирования (таблица 4.3), согласно которой заформованы образцы пенобетона. Впоследствии были определены основные физико-механические характеристики (предел прочности при сжатии и плотность).

**Таблица 4.3** – Матрица планирования

№ точки плана	Факторы						Выходные параметры	
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	В/Т (X <sub>1</sub> )	ВАВС (X <sub>2</sub> )	ПВС (X <sub>3</sub> )	Прочность, МПа (Y <sub>1</sub> )	Плотность, кг/м <sup>3</sup> (Y <sub>2</sub> )
1	+1	+1	+1	0,45	468	1,75	1,35	541
2	+1	+1	-1	0,45	468	0,75	1,23	508
3	+1	-1	+1	0,45	312	1,75	0,85	342
4	+1	-1	-1	0,45	312	0,75	0,81	320
5	-1	+1	+1	0,35	468	1,75	1,48	527
6	-1	+1	-1	0,35	468	0,75	1,32	503
7	-1	-1	+1	0,35	312	1,75	0,92	346
8	-1	-1	-1	0,35	312	0,75	0,86	322
9	+1	0	0	0,45	390	1,25	1,07	419
10	-1	0	0	0,35	390	1,25	1,29	430
11	0	+1	0	0,40	468	1,25	1,33	513
12	0	-1	0	0,40	312	1,25	0,83	340
13	0	0	+1	0,40	390	1,75	1,03	412
14	0	0	-1	0,40	390	0,75	0,96	398
15	0	0	0	0,40	390	1,25	1,12	406

На основе экспериментальных данных получены уравнения регрессии для построения номограмм зависимости прочности на сжатие и плотности.

Уравнение регрессии для предела прочности при сжатии:

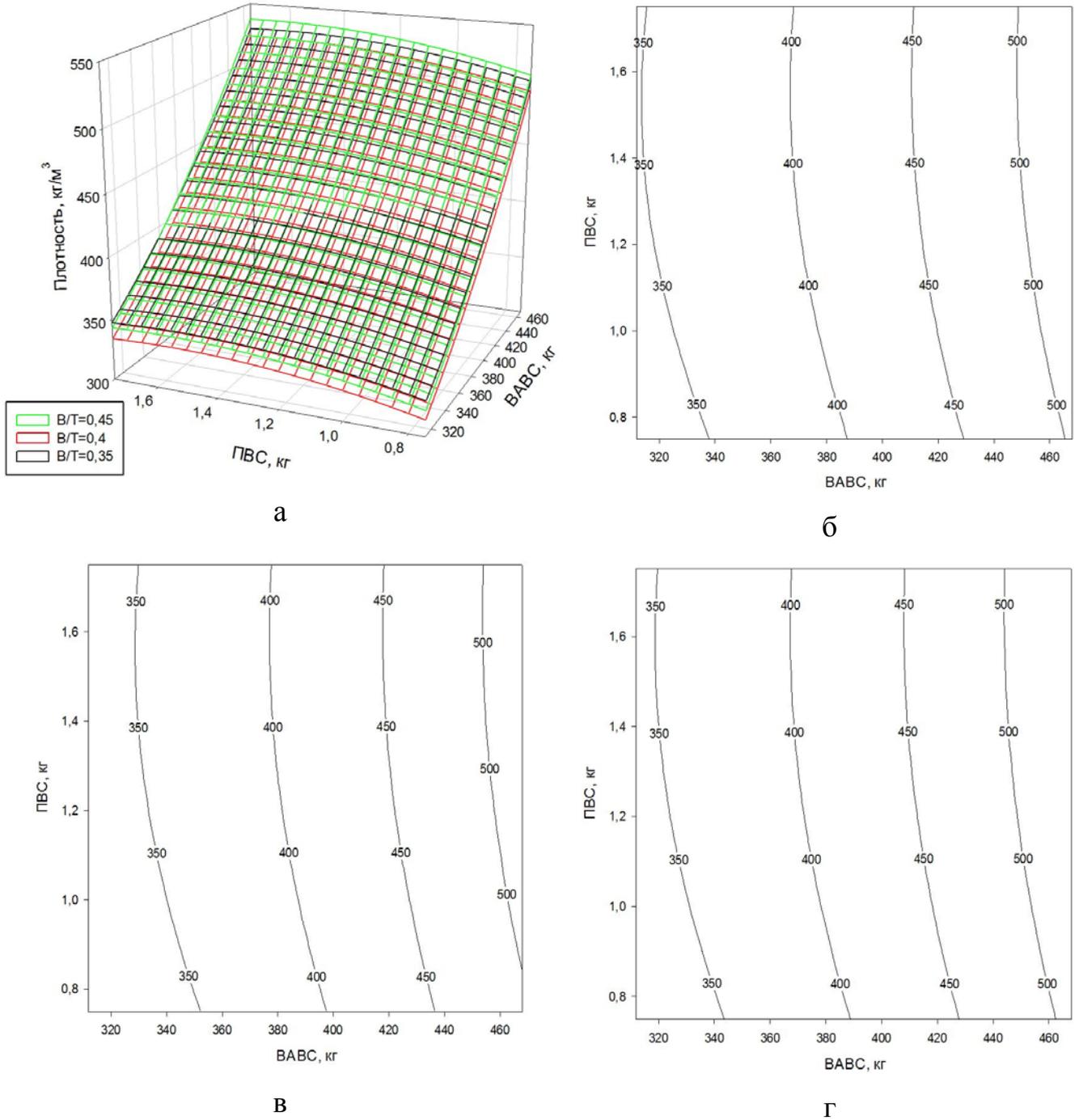
$$Y_1 = 1,103 - 0,056 \cdot X_1 + 0,244 \cdot X_2 + 0,045 \cdot X_3 + 0,094 \cdot X_1^2 - 0,006 \cdot X_2^2 - 0,091 \cdot X_3^2 - 0,013 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,023 \cdot X_2 \cdot X_3 - 0,008 \cdot X_1 \cdot X_3.$$

Уравнение регрессии для средней плотности:

$$Y_2 = 411,039 + 0,2 \cdot X_1 + 92,2 \cdot X_2 + 11,7 \cdot X_3 + 11,109 \cdot X_1^2 + 13,109 \cdot X_2^2 - 8,391 \cdot X_3^2 +$$

$$3,125 \cdot X_1 \cdot X_2 + 1,375 \cdot X_2 \cdot X_3 + 0,875 \cdot X_1 \cdot X_3.$$

На основе полученных уравнений регрессии были построены номограммы зависимостей плотности и предела прочности при сжатии (рисунок 4.11, 4.12).



**Рисунок 4.11 – Зависимость плотности пенобетона**

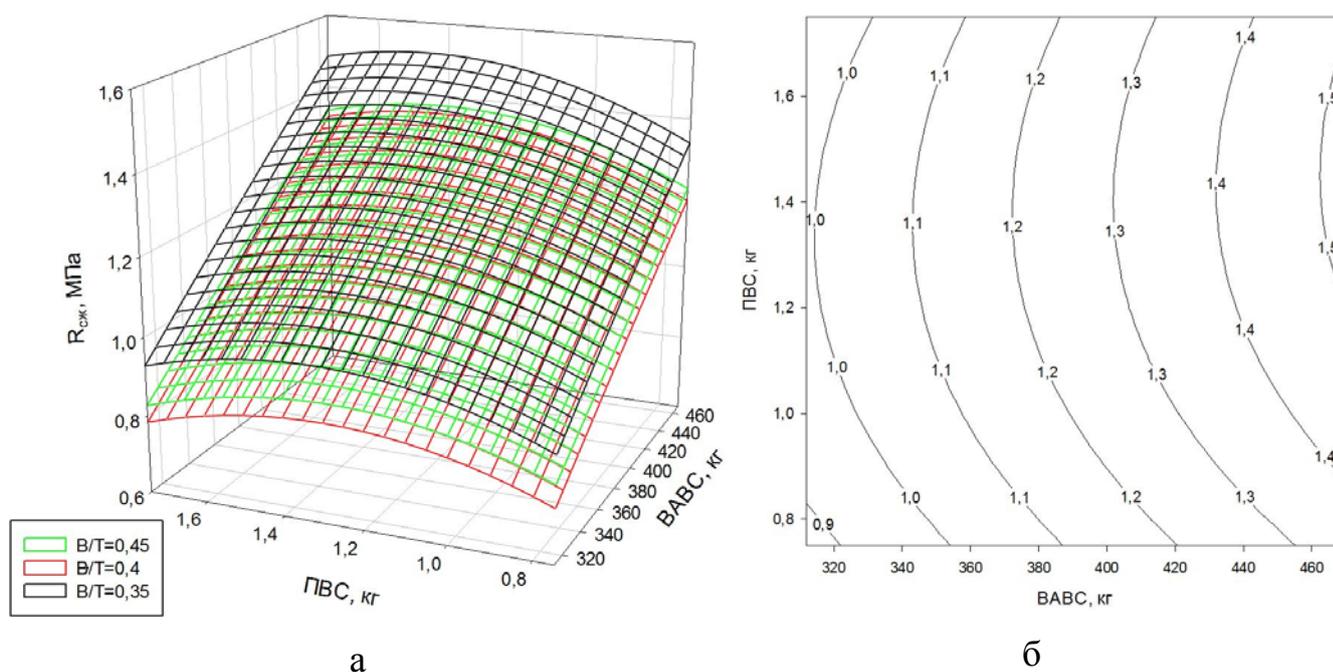
на основе ВАСС от факторов варьирования:

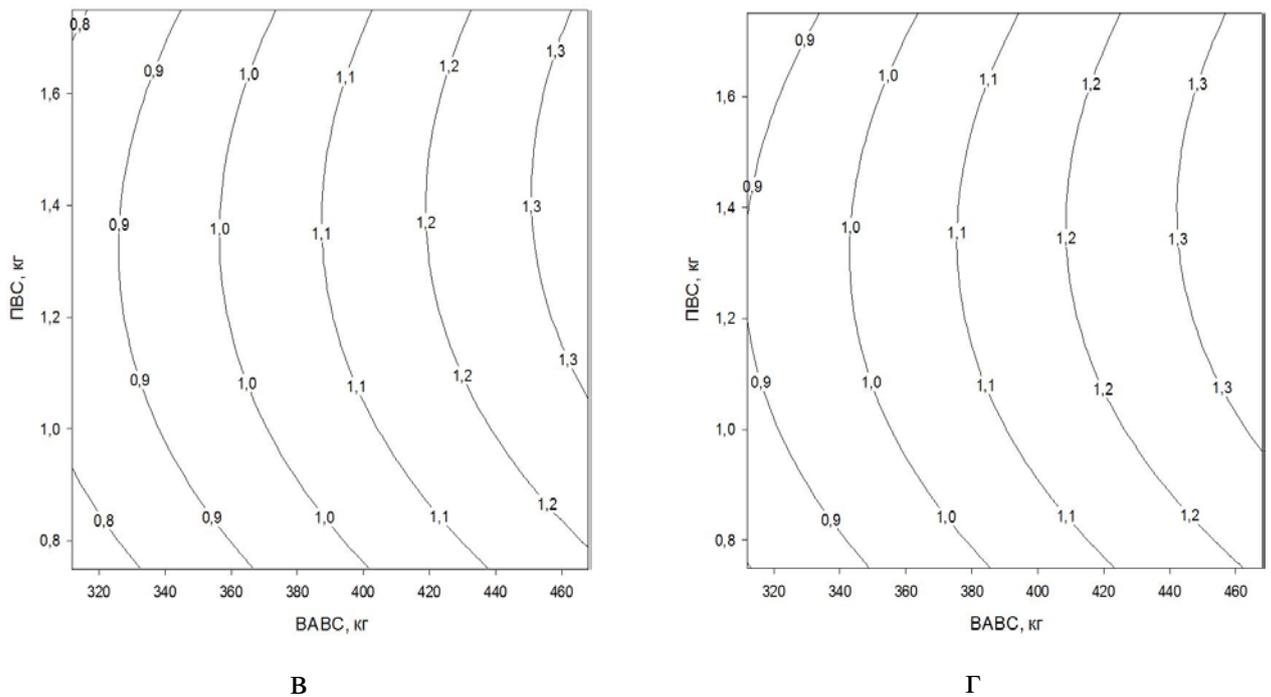
а – общий вид зависимости; б –  $V/T = 0,35$ ; в –  $V/T = 0,4$ ; г –  $V/T = 0,45$

Соблюдение заданных условий позволяет получать материал плотностью 320–540 кг/м<sup>3</sup>. При анализе данных следует учитывать влияние всех факторов как в отдельности, так и в совокупности. Прежде всего, рост средней плотности пенобетона обусловлен количеством вводимого вяжущего и находится с этим фактором в прямой зависимости. Наибольшими значениями плотности характеризуются образцы с  $V/T = 0,45$  при увеличенном содержании вяжущего. Снижение количества вяжущего сопровождается уменьшением плотности с последующим пересечением плоскостей  $V/T = 0,45$  с  $V/T = 0,35$  (рисунок 4.11).

Следует отметить, что характеристики составов, отличающихся водотвердым отношением, значительных отличий не имеют и близки по значениям. Но заметим, что при высоком значении  $V/T$  в системе имеется избыток воды, что приводит к ухудшению качества материала. В результате формируется нерациональная структура, оказывающая негативное влияние на основные физико-механические характеристики композита. При формовании образцов с  $V/T = 0,45$  выявлена усадка, что и отражается на результатах плотности. Чем меньше воды в системе (до возможного допустимого значения с учетом влажности самого вяжущего и количества раствора ПВС), тем выше качество ячеистого бетона.

Построенные зависимости находят подтверждение в представленных номограммах прочности (рисунок 4.12).





**Рисунок 4.12** – Зависимость предела прочности при сжатии пенобетона на основе BABC от факторов варьирования:

а – общий вид зависимости; б –  $V/T = 0,35$ ; в –  $V/T = 0,4$ ; г –  $V/T = 0,45$

Повышение прочности на сжатие определено зависимостью от водотвердого отношения в следующей последовательности:  $V/T = 0,35 \rightarrow V/T = 0,45 \rightarrow V/T = 0,4$ . Известно, что большое количество воды в системе приводит к снижению прочности. В данном случае, характеристики у образцов с  $V/T = 0,45$  выше, чем у  $V/T = 0,4$ . Объяснением является то, что при избыточном количестве воды происходит снижение либо потеря устойчивости смеси в начальный период формирования коагуляционных структур. В итоге это приводит к оседанию и неоправданному уплотнению системы, и как следствие, повышению прочности. При этом образец отличается нерациональной структурой его пористости с ярко выраженными открытыми и рваными порами, поэтому уступает по характеристикам с  $V/T = 0,35$ .

С учетом уравнения регрессии найдены максимальные значения прочности. Для пенобетона D500 наибольшее значение ( $R_{сж} = 1,52$  МПа) наблюдается у образцов со следующими параметрами: водотвердым отношением  $V/T = 0,35$ , количеством вяжущего 468 кг и ПВС 1,45 кг (рисунок 4.12, а, б). Для пенобетона D400

максимальная прочность ( $R_{сж}=1,24$  МПа) достигается при  $V/T=0,35$ , количестве ВАВС 390 кг и ПВС 1,15 кг. Минимальное содержание добавки (0,75 кг), видимо, не оказывает существенного структурирующего влияния и не приводит к снижению и предотвращению деструктивных процессов.

Таким образом, в ходе проведенного математического планирования эксперимента можно рекомендовать соблюдение следующих параметров для получения пенобетона на основе ВАВС с наилучшими прочностными характеристиками: минимальное  $V/T$  (0,35), среднее содержание добавки ПВС, количество вяжущего определяется требуемой плотностью готовых изделий.

С учетом выполненного анализа выбраны оптимальные составы и получены образцы, которые испытывались в соответствии с ГОСТ 25485–89 «Бетоны ячеистые. Технические условия». Предложены пенобетонные изделия с  $V/T = 0,35$ , соответствующие маркам по плотности D400 и D500 (таблица 4.4).

**Таблица 4.4** – Составы и основные характеристики пенобетона на основе ВАВС

№ п/п	Компоненты*			Характеристики							
	ВАВС, кг	Пенообразователь, л	Раствор ПВС, л	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	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 м<sup>3</sup> пенобетона

Согласно ГОСТ 25485–89 для данных марок по плотности устанавливаются следующие классы по прочности на сжатие: D400 – B0,75 и B0,5; D500 – B1 и

В0,75. Полученные материалы не только удовлетворяют, но и превышают требования нормативного документа. В особенности это относится к пенобетону с маркой D400. Для теплоизоляционного вида бетона, каким являются предлагаемые композиты, морозостойкость не нормируется. Показатели теплопроводности, в сравнении с заявленными в требованиях ГОСТ, снижены до 20–30 %.

Таким образом, в работе получены пенобетоны на основе бесцементной высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии теплоизоляционного назначения с характеристиками: плотностью – 419–524 кг/м<sup>3</sup>; 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.

#### 4.4. Структурные особенности пенобетона

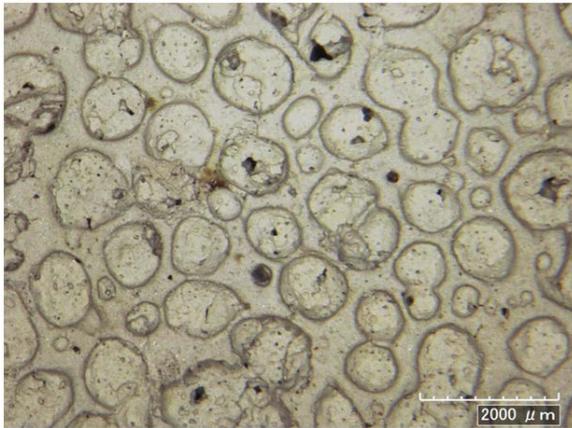
Пенобетон на основе ВАВС, в виду использования нового вяжущего вещества, является некомпозитом и требует более детального изучения как макро-, так и микроструктуры.

Исследование структуры пенобетона на макроуровне проводилось с использованием видеомикроскопа Нірох КН-7700. В данном случае, анализу подвергался поверхностный слой образца. Исследовались образцы пенобетона рационального состава, т.е. модифицированные раствором ПВС, и, для визуального сопоставления, немодифицированный пенобетон.

Общая структурная характеристика ячеистых материалов складывается из анализа пор и межпоровых перегородок с точки зрения пространственного расположения пор (их упаковки), распределения пор по размерам, максимального и среднего размера, их формы, толщины межпоровых перегородок.

Пенобетон рациональных составов отличается равномерным распределением пор, диаметр которых находится в диапазоне 200 мкм – 2 мм (рисунок 4.13).

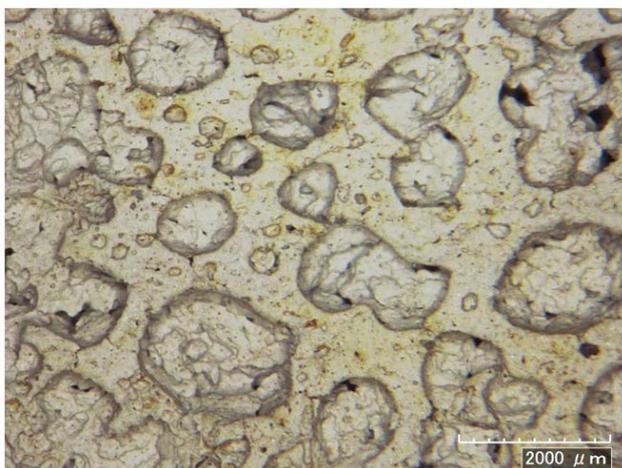
Полидисперсный характер распределения пор по размерам определяет более плотную межпоровую перегородку, что положительно влияет на характеристики готового материала в целом.



**Рисунок 4.13** – Макроструктура поверхности модифицированного пенобетона на основе ВАВС

дальным.

Немодифицированный образец пенобетона характеризуется иной структурой (рисунок 4.14). Несостоятельность данного материала проявляется уже на стадии формования, когда появляются визуальные признаки начального процесса коагуляции. При дальнейшем твердении происходит значительная усадка массы, что объясняет представленную макроструктуру поверхности образца.



**Рисунок 4.14** – Макроструктура поверхности немодифицированного пенобетона на основе ВАВС

Наблюдается незначительное количество крупных пор, большой размер которых обусловлен их слиянием, на что указывает вытянутая форма этих ячеистых образований. Преимущественно преобладают поры размером 500–800 мкм правильной формы в виде сферы с закрытой пористостью. По количеству выраженных пиков по размерности пор, их распределение в большей мере следует считать бимо-

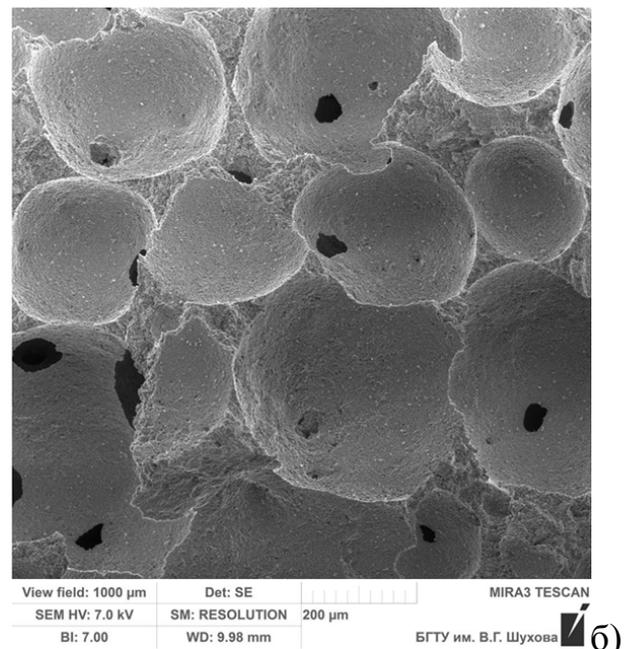
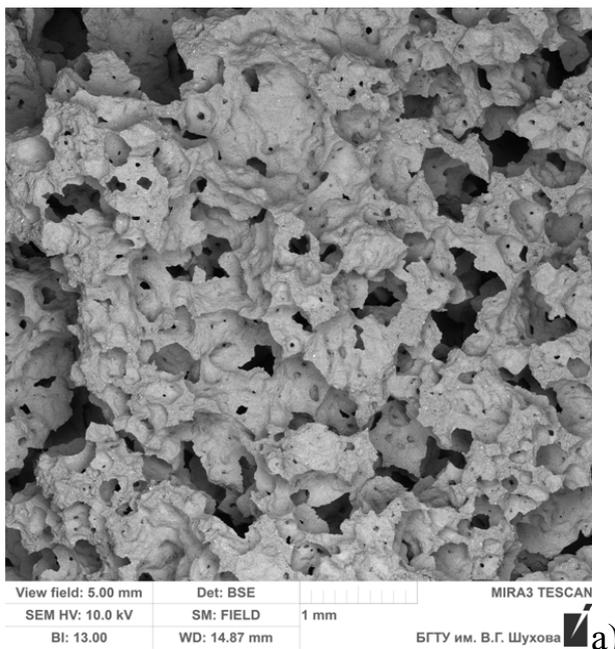
В образце немодифицированного пенобетона наблюдается ярко выраженная крупнопористая структура, размеры пор около 2 мм. Поры имеют неправильную вытянутую форму, рыхлые по структуре с рваными краями. Большое расстояние между порами (порядка 1 мм) говорит о том, что система первоначально была неустойчива, а ячеистая структура частично разрушена. Это указывает на нецелесообразность и невоз-

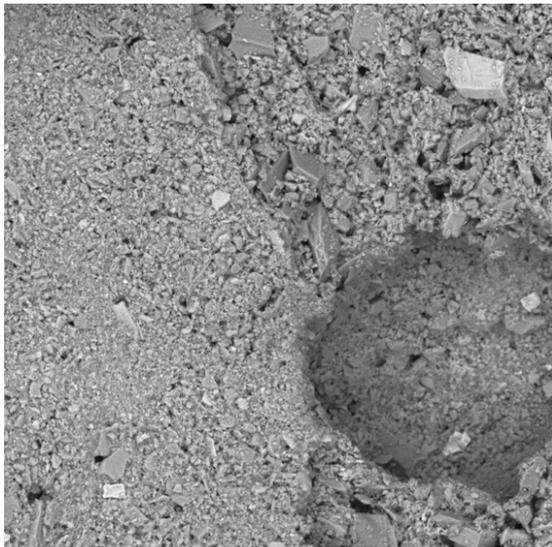
возможность получения пенобетонных материалов на основе ВАВС без модификации (раствора поливинилового спирта).

В связи с этим микроструктурные исследования проводились только модифицированных составов пенобетона маркой по плотности D400 с использованием электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU. Осуществлялось изучение внутренней структуры поверхности образца, полученной в результате механического воздействия.

На представленных фотографиях общего вида микроструктуры исследуемого материала передан характер поровой системы, выраженной ячейками в большом размерном диапазоне от 150 мкм до 1 мм (рисунок 4.15, а).

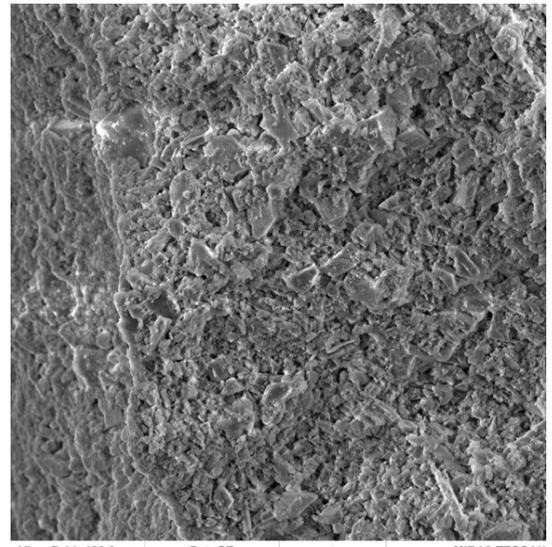
Пористость определяется наличием пор преимущественно сферической формы с четкими границами между ними, слияния не наблюдается, что подтверждает положительное влияние модифицирующего компонента на процессы формирования ячеистой структуры материалов (рисунок 4.15, б). Межпоровая перегородка также имеет различную толщину, находящуюся в пределах 20–100 мкм. Общая масса системы сложена полидисперсной матрицей из угловатых частиц, складывающих плотную структуру ячеистого композита.





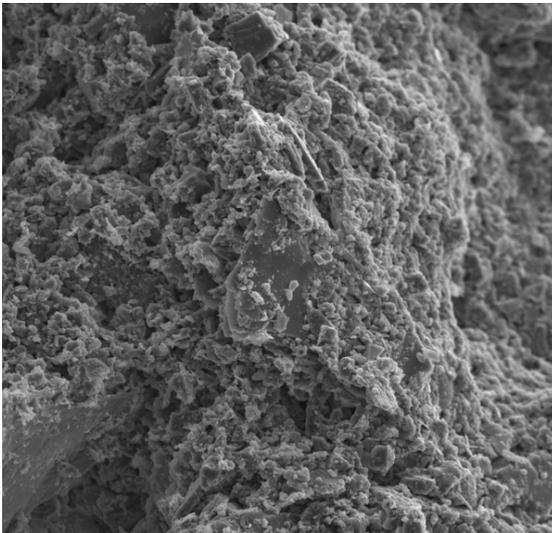
View field: 100.0 μm	Det: BSE	MIRA3 TESCAN
SEM HV: 10.0 kV	SM: DEPTH 20 μm	
BI: 12.00	WD: 15.29 mm	БГТУ им. В.Г. Шухова

В)



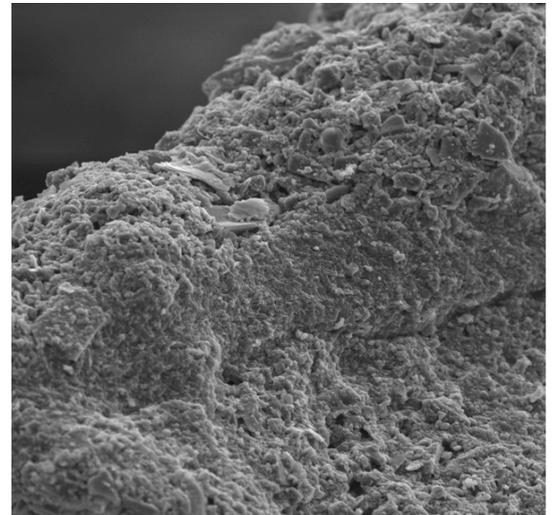
View field: 100.0 μm	Det: SE	MIRA3 TESCAN
SEM HV: 10.0 kV	SM: DEPTH 20 μm	
BI: 13.00	WD: 14.87 mm	БГТУ им. В.Г. Шухова

Г)



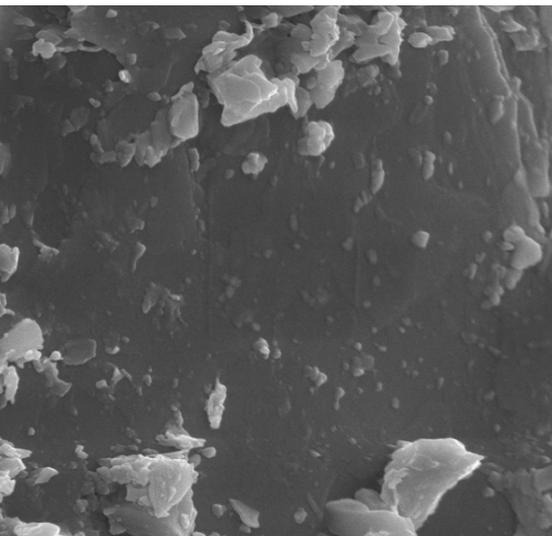
View field: 50.0 μm	Det: SE	MIRA3 TESCAN
SEM HV: 7.0 kV	SM: RESOLUTION 10 μm	
BI: 8.00	WD: 3.88 mm	БГТУ им. В.Г. Шухова

Д)



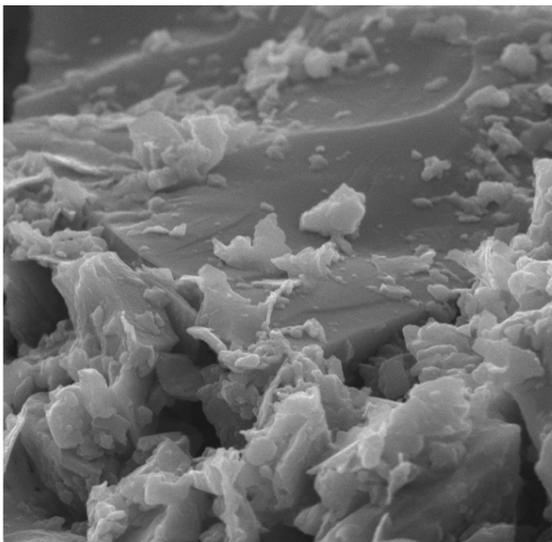
View field: 50.0 μm	Det: SE	MIRA3 TESCAN
SEM HV: 7.0 kV	SM: RESOLUTION 10 μm	
BI: 8.00	WD: 4.00 mm	БГТУ им. В.Г. Шухова

Е)



View field: 5.00 μm	Det: SE	MIRA3 TESCAN
SEM HV: 7.0 kV	SM: RESOLUTION 1 μm	
BI: 8.00	WD: 3.88 mm	БГТУ им. В.Г. Шухова

Ж)



View field: 5.00 μm	Det: SE	MIRA3 TESCAN
SEM HV: 7.0 kV	SM: RESOLUTION 1 μm	
BI: 8.00	WD: 3.89 mm	БГТУ им. В.Г. Шухова

З)

Рисунок 4.15 – Микроструктура пенобетона на основе ВABC

При более масштабном увеличении различных элементов структуры пенобетона (межпоровой перегородки, поверхности порового пространства) на поверхности свежего скола прослеживается наличие большого числа частиц вязущего различного размера (рисунок 4.15 д–з).

Скопление частиц наноразмерного уровня преимущественно правильной формы, прикрепленных к поверхности более крупных частиц, могут указывать на обоснованный ранее (гл. 3) эпитаксиальный рост. Данный процесс определяет кристаллизацию кремниевой кислоты на частицах кварца, а алюмокремниевой на частицах плагиоклаза.

Таким образом, проведены исследования структурных особенностей пенобетона на основе гранодиоритового ВАВС на макро- и микроуровнях. Представлено положительное влияние модифицирующего компонента в виде поливинилового спирта на процессы формирования структурообразования материалов и сохранение общей пористой структуры. Скопление частиц наноразмерного уровня правильной формы, прикрепленных к поверхности более крупных частиц, указывает на протекание эпитаксиальной кристаллизации в системе вязущей суспензии.

#### **4.5. Выводы**

1. Исследование и анализ основных характеристик пенообразующих добавок различных типов позволяет сделать вывод о том, что интерес к использованию вызывает белковый пенообразователь GreenFroth, который обладает высокой кратностью и однородной мелкой полимодальной пористой структурой. Недостаточно высокая стойкость нейтрализуется действием стабилизатора органической природы – раствором поливинилового спирта. Таким образом, обоснована целесообразность его применения как для модификации пены, так и поризованного раствора на основе ВАВС.

2. Повышение вязкости пенобетонных смесей, вызванное модификацией раствором поливинилового спирта, является незначительным, что не ведет к существенному изменению реотехнологических свойств готовых растворных масс

и, следовательно, не возникает технологических сложностей при транспортировании смесей к пунктам формования.

3. В работе получены пенобетоны на основе бесцементной высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии теплоизоляционного назначения с характеристиками: плотностью – 419–524 кг/м<sup>3</sup>; 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.

4. Проведены исследования структурных особенностей пенобетона на основе гранодиоритового ВАВС на макро- и микроуровнях. Представлено положительное влияние модифицирующего компонента в виде поливинилового спирта на процессы формирования структурообразования материалов и сохранение общей пористой структуры. Скопление частиц наноразмерного уровня правильной формы, прикрепленных к поверхности более крупных частиц, указывает на протекание эпитаксиальной кристаллизации в системе вяжущей суспензии.

## **5. ТЕХНОЛОГИЯ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ПЕНОБЕТОНА НА ОСНОВЕ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЛЮМОСИЛИКATНОЙ ВЯЖУЩЕЙ СУСПЕНЗИИ**

В диссертационной работе предложены составы пенобетона на основе высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии, полученной из гранодиоритов, неавтоклавного твердения теплоизоляционного назначения. Материал на основе бесцементного вяжущего следует позиционировать как блоки для ограждающих конструкций малоэтажного и частного домостроения. В данном случае особенно важна экологическая чистота материалов, т.к. в отличие от синтетических материалов пенобетон обеспечивает естественную циркуляцию воздуха и влаги, создавая комфортные и благоприятные условия для жизни и здоровья человека.

Данные изделия теплоизоляционного назначения имеют важное практическое значение, так как легкий вес изделий позволяет ускорить монтажные работы, снизить нагрузку конструкции на фундамент, уменьшить трудозатраты. Теплоизоляционные качества материала приводят к экономии энергоресурсов (при отоплении) возводимых зданий.

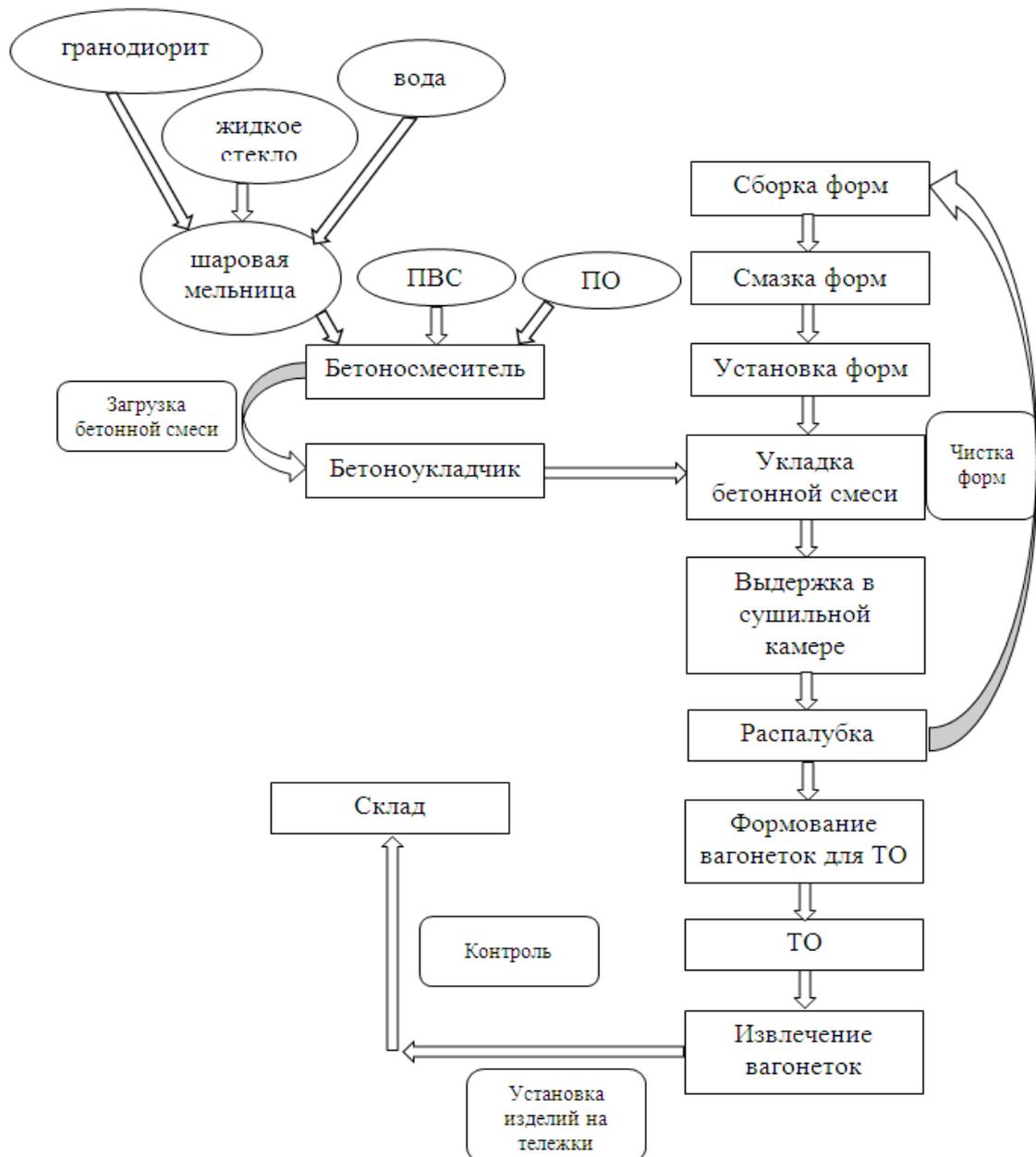
Особенности применяемого в работе вяжущего предполагают получение пенобетонных изделий неавтоклавного твердения, т.е. твердение может осуществляться в естественных условиях либо для ускорения процесса оборачиваемости форм – при сушке в щадящем режиме. Разработка и апробация технологии получения стеновых блоков на основе высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии из гранодиоритов проводилась при выпуске опытной партии изделий плотностью 400–500 кг/м<sup>3</sup>.

### **5.1. Технология производства пенобетона на основе ВABC**

О важности разработки оптимальных технологических решений и соблюдении необходимых технологических параметров неоднократно рассматривалось авторами [179, 180]. В связи с этим играет существенную роль, особенно для материалов ячеистой структуры неавтоклавного твердения. Таким образом, первоначальный этап апробации технологии производства пенобетона на основе ВABC

неавтоклавного твердения осуществлялось на полупромышленной площадке Опытного-промышленного цеха наноструктурированных композиционных материалов БГТУ им. В.Г. Шухова, где имеется все необходимое оборудование как для получения данного вяжущего, так и ячеистых композитов на его основе.

Основные технологические этапы получения пенобетона на основе ВАВС представляют следующий ряд операций: получение ВАВС; получение пенобетона; параллельно с приготовлением пенобетонной смеси осуществляется подготовка форм; формование изделий; сушка; распалубка; повторная сушка; контроль; отправка на склад (рисунок 5.1).



**Рисунок 5.1** – Основные операции технологического цикла производства пенобетонных блоков на основе ВАВС

В соответствии с представленными операциями запроектирована технологическая схема производства пенобетонных изделий на основе ВАВС (рисунок 5.2). Для реализации планируемой технологической линии выбран полуконвейерный способ, как наиболее эффективный. Номенклатура изделий представлена стеновыми блоками, размеры которых могут быть различными. В качестве примера рассмотрены блоки типоразмером 588×300×288 мм.

В качестве сырья используется отсев гранодиорита, который поступает автотранспортом и складировается в кучи. Прибывшее на предприятие сырье проходит пробоподготовку, заключающуюся в контроле входных параметров, а также фракционировании, так как в ходе экспериментальных исследований определено, что для получения ВАВС следует использовать крупную фракцию гранодиорита (более 1,25 мм), потому что в более мелких фракциях содержится большее количество слюдистых минералов, отрицательно влияющих на процесс помола. Далее по мере надобности сырье башенным краном с грейфером загружают в расходные бункера (1), оснащенные весовыми дозаторами (4), откуда подается на конвейер и в мельницу.

Помимо гранодиорита в шаровую мельницу (5), с предварительно загруженными мелющими телами, из бункеров (2) и (3) поступают жидкое стекло и вода. Помол представляет собой одностадийный процесс, длительность которого определяется мощностью и габаритами используемого помольного оборудования. Особо важным является непрерывность процесса, т.к. за счет повышения температуры рабочих органов мельницы длительность помола может сокращаться минимум на треть (33–35 %). При апробации использовалась мельница РМШ 500 (объемом 500 л), для которой определено оптимальное время помола ВАВС 11 часов. При включении в технологический процесс мельниц больших размеров с непрерывным циклом работы время механоактивации уменьшится.

Параметрами, определяющими качество протекающего процесса приготовления ВАВС, являются температура и рН системы, остаток на сите.

Следующий этап технологической линии – это непосредственно получение пенобетонной смеси в пенобетоносмесителе (8), в рабочий люк которого после дозирования загружаются вяжущее, пенообразователь (6) и предварительно приготовленный раствор ПВС (7). Время активации, как правило, находится в зависимости от характеристик пенообразующей добавки и технического состояния смесительного оборудования. За счет вращения рабочего вала и наличия избыточного давления внутри смесителя осуществляются параллельные процессы: пе-

ремешивание, активация и воздухововлечение. После завершения активации пенобетонная смесь выгружается под давлением. Пенобетоносмеситель должен промываться после каждой рабочей смены и при длительных перерывах в работе.

Параллельно с процессом приготовления смеси работает пост подготовки форм (13), на котором осуществляется сборка, смазка и установка на рельсы. Формы-вагонетки опираются на рельсы ветвей конвейера и цепными толкателями перемещаются к посту формования.

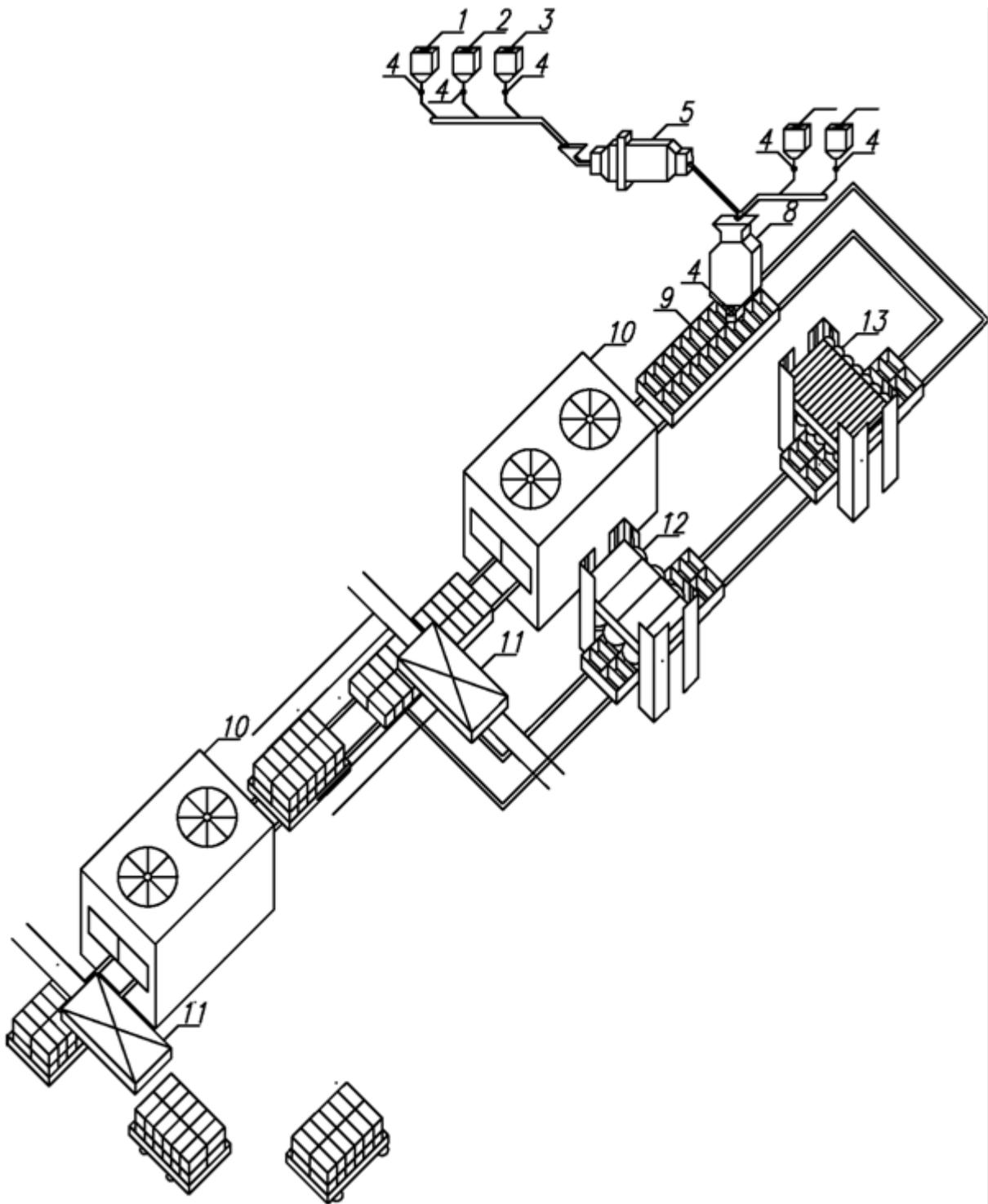
Полученная смесь заливается в формы (9). В виду того, что разработанные пенобетонные смеси характеризуются достаточной подвижностью, и они способны заполнять форму под действием силы тяжести без приложения внешних сил, при проектировании технологической линии выбрана литьевая технология.

Твердение изделий может осуществляться в естественных условиях либо при использовании сушильных камер. При ускорении твердения следует использовать двухстадийный процесс сушки. На первой стадии изделия перемещаются в сушильную камеру (10), где выдерживаются до набора распалубочной прочности в течение 9–10 часов при температуре 35–40 °С. Вместо камеры возможно использовать помещение с контролируемой температурой и влажностью воздуха, но при этом время выдержки увеличится на 2–4 часа. После чего осуществляется распалубка. Освободившиеся формы с помощью мостового крана (11) перемещаются на пост чистки (12) и сборки-смазки форм (13) для последующего использования.

Далее для дальнейшего твердения блоки на вагонетках проходят на второй этап тепловой обработке в сушильные камеры (10), где находятся в течение 4–6 часов при температуре 70 °С. Такой щадящий режим выбран с той позиции, что быстрое удаление влаги из материала приводит к развитию трещинообразующих процессов и, как следствие, снижению прочностных характеристик изделий.

На завершающем этапе технологии изделия должны проходить технический контроль на соответствие требованиям ГОСТ. Проверке подлежат следующие параметры: масса, прочность, влажность, геометрические размеры изделий, наличие выколов, трещин и других видимых дефектов. Изделия следует принимать партиями, размер которой устанавливается нормативными документами.

Принятые партии складываются на деревянные поддоны и поступают на крытый склад. Блоки должны быть защищены от увлажнения и храниться рассортированными по типам, категориям, классам по прочности, маркам по средней плотности и быть уложенными в штабели высотой не более 2,5 м.



**Рисунок 5.2** – Технология производства пенобетона на основе высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии:

1 – бункер гранодиорита; 2 – бункер с жидким стеклом; 3 – бункер с водой; 4 – дозатор; 5 – шаровая мельница; 6 – бункер с пенообразователем; 7 – бункер с раствором ПВС; 8 – пенобетоносмеситель; 9 – форма; 10 – сушильная камера; 11 – мостовой кран; 12 – стенд чистки форм; 13 – стенд сборки и смазки форм

При отправке потребителю блоки проходят пост упаковки полиэтиленовыми пленками с жесткой фиксацией или перевязкой стальной лентой или другим креплением, что обеспечивает неподвижность и сохранность изделий при транспортировке. Запрещается производить погрузку блоков навалом и разгрузку их сбрасыванием, следует применять специальные подъемные механизмы.

Таким образом, предложена технология производства пенобетона неавтоклавного твердения на основе высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии, внедрение которой не требует существенного изменения в действующих линиях по выпуску пенобетона.

## **5.2. Техничко-экономическое обоснование эффективности производства пенобетона на основе высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии**

Разработка и применение бесцементных вяжущих позволяют решить ряд проблем, сопутствующих цементной промышленности: высокая энергоемкость и стоимость продукции, значительные выбросы в атмосферу, возможность дефицита сырья в определенных регионах России. К тому же техническое состояние многих предприятий, работающих на старых производственных площадях, требует проведение технического перевооружения, что, в свою очередь, подразумевает значительные капитальные вложения.

В связи с этим разработка минеральных вяжущих веществ, не требующих длительной обработки при высоких температурах, упрощают не только технологический процесс, но и приобретает экономическую эффективность.

Для обоснования экономической эффективности пенобетона на основе ВАВС был произведен расчет экономии материальных затрат по сравнению с производством классического пенобетона на основе цемента. Сравнение производили по материальным затратам на производство 1 м<sup>3</sup> пенобетона плотностью 400–500 кг/м<sup>3</sup>.

### **Расчет экономии материальных затрат при производстве пенобетона на основе ВАВС**

Экономия материальных затрат ( $\mathcal{E}_{год}$ ) определяется по формуле:

$$\mathcal{E}_{год} = (C_1 - C_2) \times B - K_{НИР} \quad (5.1)$$

где  $C_1$  – базовая стоимость материальных затрат при производстве 1 м<sup>3</sup> пенобетона, руб.;

$C_2$  – проектная стоимость материальных затрат на 1 м<sup>3</sup> пенобетона, руб.;

$B$  – годовой выпуск продукции, м<sup>3</sup>.

$K_{НИР}$  – затраты на научно-исследовательскую работу, руб.

Данные о стоимости сырьевых материалов и электроэнергии взяты из интернет-источников и прайс-листов предприятий-поставщиков продукции.

Предпроизводственные (текущие) затраты на проведение НИР рассчитываются следующим способом:

$$C_{нир} = C_{мат} + C_{зн} + C_{соц.н} + C_{экс} + C_{нт} + C_{пр} + C_{нак} + C_{кон} \quad (5.2)$$

$C_{мат}$  – затраты на покупку комплектующих, изделий и полуфабрикатов, необходимых для выполнения НИР, определяются по видам и группам, руб.

$C_{зн}$  – заработная плата (основная и дополнительная) научно-технического персонала, руб., рассчитываемая по формуле:

$$C_{зн} = \sum_{i=1}^n \chi_i \cdot Z_{сми} \cdot T_{нир} \cdot \left(1 + \frac{x}{100}\right); \quad (5.3)$$

где  $\chi_i$  – количество работников, выполняющих НИР, чел;

$Z_{сми}$  – оклад (тарифная ставка) работника НИР, руб. Согласно Федеральному закону от 02.06.2016 №164–ФЗ «О внесении изменения в статью 1 Федерального закона о минимальном размере оплаты труда» МРОТ составляет 7500 руб.;

$T_{нир}$  – период выполнения НИР, мес.; в данном исследовании  $T_{нир} = 25$  месяцев, т.к. срок обучения в аспирантуре включает не только время на проведение НИР, но и на выполнение плана, связанного с учебной нагрузкой.

$x$  – средний процент доплат к тарифному фонду, % ( $x = 70\%$ )

$$C_{зн} = 1 \times 7500 \times 25 \times (1 + 0,7) = 318\,750 \text{ руб.}$$

$C_{соц.н.}$  – отчисления на социальные нужды, руб.

$$C_{соц.н.} = C_{зн} \times U \quad (5.4)$$

$U = 30\%$  – отчисления на социальные нужды.

$$C_{соц.н.} = 318\,750 \times 30\% = 95\,625 \text{ руб.}$$

$C_{экс}$  – затраты на эксплуатацию оборудования, установок стендов, приборов, приспособлений и инструментов для выполнения НИР, руб.

$$C_{экс} = C_a + C_p + C_{эн} + C_{ЭВМ}; \quad (5.5)$$

где  $C_a$  – затраты на амортизацию оборудования;

$$C_a = K \times C_{об} \times T_{эксн} / T_{норм} \quad (5.6)$$

$K$  – норма амортизации, 6 %;

$C_{об}$  – цена оборудования.

В рамках выполнения НИР использовался испытательный пресс гидравлический ПГМ 100 стоимостью 500 000 руб.

$T_{эксп}$  – время эксплуатации оборудования.

$$T_{эксп} = n_{обр} \times T_{исп} = 300 \text{ образцов} \times 0,1 \text{ часа} = 30 \text{ час.}$$

$T_{норм}$  – нормативный срок службы, равный 15 000 часов.

$$C_a = 0,06 \times 500\,000 \times 30 / 15000 = 60 \text{ руб.}$$

$C_p$  – затраты на текущий ремонт оборудования;

$$C_p = 0 \text{ руб.}$$

$C_{эн}$  – затраты на энергию, необходимую для проведения НИР, руб.

$$C_{эн} = N \times T_{эф.м} \times C_{эн}, \quad (5.7)$$

где  $N$  – мощность, потребляемая оборудованием, кВт;

$T_{эф.м}$  – фактический фонд времени работы оборудования по НИР, маш.×ч;

$C_{эн}$  – тариф (цена) за 1 кВт/ч энергии (3,62 руб.).

Расчет затрат на электроэнергию приведен в таблице 5.1.

**Таблица 5.1** – Смета затрат на электроэнергию

Потребитель	Потребляемая мощность, кВт×ч	Фактическая продолжительность работы, час	Тариф на электроэнергию, руб./кВт×ч	Сумма затрат, руб.
Шаровая мельница РМШ 500	7,5	11	3,62	298,7
Пеногенератор	3,0	3		32,6
Пресс гидравлический ПГМ100	0,2	30		21,7
<b>ИТОГО</b>				<b>353,0</b>

$C_{ЭВМ}$  – затраты на использование вычислительной техники;

$$C_{ЭВМ} = T_{ф} \times C_{ЭВМ}, \quad (5.8)$$

$T_{ф}$  – фактический фонд времени работы ЭВМ, маш.-ч.

$C_{ЭВМ}$  – стоимость часа работы ЭВМ, руб

$$C_{ЭВМ} = 100 \times 30 = 3000 \text{ руб.}$$

$$C_{экс} = 60 + 353,0 + 3000 = 3413,0 \text{ руб.}$$

$C_{нт}$  – расходы на научно-техническую информацию (100 руб.);

$C_{ком}$  – расходы на командировки, связанные с выполнением НИР (0 руб.).

$C_{пр}$  – прочие прямые затраты, руб. (к ним относят оплату консультаций, экспертиз патентного поиска и т. п.), равные 10 % от прямых расходов:

$$C_{пр} = C_{мат} + C_{зн} + C_{соц.н} + C_{экс} \quad (5.9)$$

$$C_{пр} = (318750 + 95625 + 3413,0) \cdot 0,1 = 459676,8 \text{ руб.};$$

Накладные расходы ( $C_{нак}$ ) определяют от прямых затрат в размере 10 %, руб.

Обобщенная калькуляция затрат на выполнение НИР приведена в смете (таблица 5.2).

**Таблица 5.2** – Смета затрат на проведение научно-исследовательской работы

№	Статьи затрат	Сумма, руб.
1	Материалы основные, покупные комплектующие и изделия	0
2	Основная и дополнительная зарплата	318 750
3	Отчисления на социальные нужды	95 625
4	Затраты на эксплуатацию оборудования	3 413
5	Затраты на научно-техническую информацию	100
6	Расходы на командировки	0
	ИТОГО прямые расходы	417 888
7	Прочие прямые расходы	41 788,8
	Всего прямые расходы	459 676,8
8	Накладные расходы	45 967,7
	<b>ИТОГО</b>	<b>505 644,5</b>

Таким образом, сумма затрат на НИР составила 505 644,5 рубля.

Рассмотрена экономическая эффективность производства пенобетонов на основе высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии плотностью 500 кг/м<sup>3</sup>.

Материальные затраты и стоимость производства 1 т высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии представлена в таблице 5.3.

**Таблица 5.3** – Материальные затраты на производство 1 т ВАВС

Наименование статей затрат	Нормы расхода на 1 т вяжущего, единиц	Цена сырья за единицу продукции, руб.	Стоимость на 1 т ВАВС, руб.
Отсев гранодиорита, т	0,774	1000	774
Вода, т	0,225	16,5	3,7
Жидкое стекло, л	2,6	60	156
		ИТОГО	933,7
Электроэнергия, кВт	220	3,62	796,4
		<b>ИТОГО</b>	<b>1730,1</b>

Предприятия же по выпуску классического пенобетона и изделий из него приобретают цемент по стоимости около 4 800 руб./т. Следует отметить, что производство ВАВС, аналогично наноструктурированному вяжущему [2], можно организовать как на отдельном предприятии, так и в рамках завода по выпуску пенобетона. В последнем варианте, возможно использовать вяжущего по себестоимости, и, как следствие, повысить экономическую эффективность производства в целом.

Ниже приведен расчет стоимости производства 1 м<sup>3</sup> пенобетона на основе ВАВС (таблицы 5.4).

**Таблица 5.4** – Материальные затраты на производство 1 м<sup>3</sup> пенобетона на основе ВАВС плотностью 500 кг/м<sup>3</sup>

Статья затрат	Ед. изм.	Стоимость за единицу, руб.	Расход на 1 м <sup>3</sup> , кг	Цена, руб.
Сырьевые материалы				
Вяжущее	кг	1,88	500	940
Пенообразователь GreenFroth V	кг	145	1,2	174
Вода	л	0,025	55,2	1,38
ПВС	кг	200	2,5	500
<b>ИТОГО</b>				<b>1615,38</b>

Для сравнения экономической эффективности пенобетона на основе ВАВС проведен расчет стоимости пенобетона на основе традиционного цемента (таблица 5.5).

**Таблица 5.5** – Материальные затраты на производство 1 м<sup>3</sup> пенобетона на основе цемента плотностью 500 кг/м<sup>3</sup>

Статья затрат	Ед. изм.	Стоимость за единицу, руб.	Расход на 1 м <sup>3</sup> , кг	Цена, руб.
Сырьевые материалы				
Портландцемент	кг	5,0	350	1750
Песок	кг	0,5	100	100,5
Пенообразователь GreenFroth V	кг	145	1,2	174
Вода	л	0,025	200	6
<b>ИТОГО</b>				<b>2030,5</b>

Расчет условно-годовой экономии применялся для пенобетона на основе двух вяжущих: ВАВС и классического цемента, с учётом максимальной годовой производительности технологической линии 50000 м<sup>3</sup>/год. В этом случае годовая экономия составила:

$$Э_{\text{год}} = (2030,5 - 1615,38) \cdot 50000 - 505\,644,5 = 20\,250\,355,5 \text{ руб.}$$

Также изменение материальных затрат на производство 1 м<sup>3</sup> пенобетона на основе ВАВС при сравнении с цементным пенобетоном плотностью 500 кг/м<sup>3</sup> составляет:

$$\frac{2030,5 - 1615,38}{2030,5} \times 100\% = 20\% .$$

Таким образом, анализ технологической и экономической составляющих производства пенобетона на основе ВАВС позволяет говорить о целесообразно-

сти и рациональности внедрения данной разработки. Применение высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии в качестве основного вяжущего компонента и реализация ее производства в рамках предприятия по выпуску пенобетона позволяет использовать ВАВС по себестоимости. В тоже время отказ от цементного вяжущего значительно повышает экологический фактор как технологии, так и самих материалов на основе ВАВС.

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

Работа выполнена 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.

Для внедрения результатов диссертационной работы были разработаны следующие нормативные документы:

– рекомендации по использованию высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии при производстве неавтоклавного пенобетона (приложение 7);

– стандарт организации СТО 02066339–032–2016 «Пенобетон на основе высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии. Технические условия» (приложение 8);

– технологический регламент на производство пенобетонных блоков на основе высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии (приложение 9);

Полупромышленная апробация предложенной технологии производилась на базе Опытно-промышленного цеха наноструктурированных композиционных материалов БГТУ им. В.Г. Шухова.

Апробация полученных результатов в промышленных условиях осуществлялась на предприятии ООО «Экостройматериалы» Белгородской области при производстве опытной партии изделий пенобетона неавтоклавного твердения на основе высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии (приложение 10). Выпущенная партия использована для возведения промышленного здания на территории поселка Ближняя Игуменка Белгородской области.

Теоретические положения и результаты научно-исследовательской работы и промышленного внедрения используются в учебном процессе ФГБОУ ВО «Бел-

городский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» при подготовке (приложение 11):

- бакалавров по направлению 08.03.01 – «Строительство» профиля подготовки «Производство строительных материалов, изделий и конструкций»;
- магистров по направлениям 08.04.01 – «Строительство» профилей подготовки «Технология строительных материалов и изделий» и «Наносистемы в строительном материаловедении».

#### 5.4. Выводы

1. Предложена неавтоклавная технология производства пенобетона на основе высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии. Внедрение данной технологии не требует существенного изменения в действующих линиях по выпуску пенобетона.

2. Анализ технологической и экономической составляющих производства пенобетона на основе ВАВС позволяет говорить о целесообразности и рациональности внедрения данной разработки. Применение высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии в качестве основного вяжущего компонента и реализация ее производства в рамках предприятия по выпуску пенобетона позволяет использовать ВАВС по себестоимости. В тоже время отказ от цементного вяжущего значительно повышает экологический фактор как технологии, так и самих материалов на основе ВАВС.

3. 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 направлениям бакалавриата и магистратуры «Химическая технология» и «Строительство» в ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова».

4. Полупромышленная апробация предложенной технологии производилась на базе Опытного-промышленного цеха Наноструктурированных композиционных материалов БГТУ им. В.Г. Шухова. Апробация полученных результатов в промышленных условиях осуществлялась на предприятии ООО «Экостройматериалы» Белгородской области при производстве опытной партии изделий пенобетона неавтоклавного твердения на основе высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии. Выпущенная партия использована для возведения промышленного здания на территории поселка Ближняя Игуменка Белгородской области.

## 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 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  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^+$ . 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 изменения изобарно-изотермического потенциала затвердевшей высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии от продолжительности механоактивации полнокристаллического сырья, которая имеет возрастающий характер 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 – ВАВС» 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 неиногенного стабилизатора размерности этих формирующихся структур, определяющих и управляющих свойствами материала в целом.

Установлены закономерности влияния рецептурных факторов, а именно концентрации разработанной вяжущей суспензии и модифицирующего компонента, на физико-механические и эксплуатационные характеристики пенобетона неавтоклавного твердения, что позволяет направленно регулировать качественные показатели композита за счет варьирования рецептурно-технологическими параметрами, и расширить фундаментальные основы 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 стабилизации 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 %, рН 8–9. В затвердевшем состоянии ВАВС имеет плотность 2100 кг/м<sup>3</sup>, 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/м<sup>3</sup>; 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. 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 «Химическая технология» и «Строительство».

**Перспективы дальнейших исследований** могут быть направлены на рас-

ширение 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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мухаев, А.И.* Анализ современного состояния и перспектив развития жилищного строительства в Российской Федерации [Электронный ресурс] / А.И. Мухаев, И.В. Попова, Ю.В. Дедичкина // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 3. – Режим доступа: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=13109>
2. Регионы России. Социально-экономические показатели. 2015. Стат. сб. [Электронный ресурс] / Росстат. – М., 2015. – 1266 с. – Режим доступа: [http://www.gks.ru/free\\_doc/doc\\_2015/region/reg-pok15.pdf](http://www.gks.ru/free_doc/doc_2015/region/reg-pok15.pdf)
3. *Дворкин, Л.И.* Строительное материаловедение / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин. – М.: Инфра-Инженерия, 2013. – 832 с.
4. *Пащенко, А.А.* Вяжущие материалы / А.А. Пащенко, В.П. Сербин, Е.А. Старчевская. – К.: Высшая школа, 1975. – 444 с.
5. *Журавлев, В.Ф.* Химия вяжущих веществ / В.Ф. Журавлев. – Ленинград-М.: Госхимиздат, 1951. – 210 с.
6. *Бутт, Ю.М.* Химическая технология вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.
7. *Волженский, А.В.* Минеральные вяжущие вещества / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников. – М.: Издательство литературы по строительству, 1966. – 407 с.
8. *Микульский, В.Г.* Строительные материалы. Материаловедение. Технология конструкционных материалов: учебное издание / В.Г. Микульский, Г.П. Сахаров и др. – М.: Изд-во АСВ, 2007. – 520 с.
9. *Волженский, А.В.* Гипсовые вяжущие и изделия / А.В. Волженский, А.В. Ферронская. – М.: Стройиздат, 1974. – 328 с.
10. *Коровяков, В.Ф.* Повышение эффективности гипсовых и бетонов на их основе: дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.05 / Коровяков Василий Федорович. – Москва, 2002. – 367 с.

11. *Feret, R.* Slags for the manufacture of cement / R. Feret // *Revue des materiaux de construction et de travaux publics*, 1939. – P. 121–126.
12. *Будников, П.П.* Гранулированные доменные шлаки и шлаковые цементы / П.П. Будников, И.Л. Значков-Яворский. – М.: Стройиздат, 1953. – 121 с.
13. *Kühl, H.* Zement–Chemie. Band III / H. Kühl. – Berlin: Verlag Technik, 1958.
14. *Рахимбаев, Ш.М.* Влияние химического состава на размалываемость доменных шлаков / Ш.М. Шахимбаев, М.Ю. Гончарова [Электронный ресурс] // Интернет-конференция «Архитектурно-строительное материаловедение на рубеже веков». – Режим доступа <http://conf.bstu.ru/conf/view/?id=14>
15. *Рахимбаев, Ш.М.* Кинетика помола компонентов шлакокремнеземистого вяжущего для жаростойкого бетона / Ш.М. Шахимбаев, М.Ю. Малькова, В.Н. Парина // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2006. – № 11. – С. 37–38.
16. *Лугинина, И.Г.* Цементы из некондиционного сырья / И.Г. Лугинина, В.М. Коновалов. – Новочеркасск: ГТУ, 1994. – 233 с.
17. *Лугинина, И.Г.* Применение отходов угледобычи для производства цемента / И.Г. Лугинина, Л.Х. Ибатулина, О.Д. Мошкин // *Цемент*. – 1983. – № 11. – С. 6–7.
18. *Калашиников, В.И.* Формирование прочности карбонатно-шлаковых и каустифицированных вяжущих: монография. Депонирована в ФГУП ВНИИСТ. Спр. № 11886. – 2003. – Вып. 1.
19. *Кривенко, П.В.* Шлакощелочные вяжущие нового поколения / П.В. Кривенко, Ж.В. Скурчинская, Ю.А. Сидоренко // *Цемент*. – 1991. – № 11–12. – С. 4–8.
20. *Глуховский, В.Д.* Шлакощелочные цементы и бетоны / В.Д. Глуховский, В.А. Пахомов. – К.: Будівельник, 1978. – 184 с.
21. *Khale, D.* Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development / D. Khale, R. Chaudhary // *J. Mater. Sci.* 2007. V. 42. P. 729–746.
22. *Lecomte, C.* Micro-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement / C. Lecomte, M. Henrist, Liegeois, etc. // *Eur. Cer. Soc.* 2006. V. 26. P. 789–797.

23. *Van Deventer, J.S.J.* Characterization of geopolymers cements and concretes: structure/property relations and commercial utilization / J.S.J. van Deventer, J.L. Provis, P. Duxon etc. // 12th Int. Congress on the Chem. of Cement. 2007. Montreal. T3–08.4.

24. *Боженков, П.И.* Технология автоклавных материалов: учеб. пособие для студентов вузов, обучающихся по специальности «Производство строительных изделий и конструкций». Л.: Стройиздат, 1978. – 368 с.

25. *Боженков, П.И.* Основы технологии автоклавных материалов. Л., 1970.

26. *Ковалев, Я.Н.* Дорожно-строительные материалы и изделия: учебно-методическое пособие / Я.Н. Ковалев, С.Е. Кравченко, В.К. Шумчик. – М.: НИЦ ИНФРА-М; Мн.: Нов. знание, 2015. – 630 с.

27. *Бабаскин, Ю.Г.* Технология строительства дорог / Ю.Г. Бабаскин. – М.: НИЦ ИНФРА-М; Мн.: Нов. знание, 2014. – 534 с.

28. *Пивинский, Ю.Е.* Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю.Е. Пивинский. – М.: Металлургия, 1990. – 270 с.

29. *Пивинский, Ю.Е.* Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии. Исходные материалы, свойства и классификация / Ю.Е. Пивинский // Огнеупоры, 1987. – № 4. С. 8–20.

30. *Пивинский, Ю.Е.* Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров / Ю.Е. Пивинский. – С-Петербург.: Стройиздат, 2003. – Т. 1. – 544 с.

31. *Череватова, А.В.* Минеральные наноструктурированные вяжущие. Природа, технология и перспективы применения: монография / А.В. Череватова, В.В. Строкова, И.В. Жерновский. – Белгород: изд-во БГТУ, 2010. – 161 с.

32. *Череватова, А.В.* Кремнеземистые огнеупорные массы на основе пластифицированных высококонцентрированных керамических вяжущих систем: монография / А.В. Череватова. – Белгород: Изд. БГТУ, 2005. – 151 с.

33. *Череватова, А.В.* Строительные композиты на основе высококонцентрированных вяжущих систем: дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.05 / Череватова Алла Васильевна. – Белгород, 2008. – 446 с.

34. *Шаповалов, Н.А.* Комплексная модифицирующая органоминеральная добавка для алюмосиликатных огнеупорных систем на основе высококонцентри-

рованных керамических вяжущих суспензий / Н.А. Шаповалов, А.В. Череватова, А.А. Слюсарь и др. // Химия и химическая технология. – 2003. – Т. 46. – Вып. 5. – С. 137–140.

35. Пат. 2238921 Российская Федерация, МПК С04В35/63, С04В35/00 Комплексная разжижающая органоминеральная добавка для огнеупорных формовочных систем и способ изготовления материалов с ее применением / Шаповалов Н.А., Слюсарь А.А., Череватова А.В., Пивинский Ю.Е., Ермак Ю.Н.; патентообладатель ООО Научно-внедренческая фирма «КЕРАМБЕТ». – № 2003117074/03; заявл. 10.06.2003; опубл. 27.10.2004. – 7 с.

36. *Жерновский, И.В.* Некоторые вопросы понятийного аппарата наносистемного строительного материаловедения / Жерновский И.В., Строкова В.В. // Строительные материалы. – 2012. – № 3. – С. 8–10.

37. *Мирошников, Е.В.* Наноструктурированное перлитовое вяжущее и пенобетон на его основе / Е.В. Мирошников, В.В. Строкова, А.В. Череватова, Н.В. Павленко // Строительные материалы. – 2010. – № 9. – С. 105–106.

38. *Жерновский, И.В.* Алюмосиликатное наноструктурированное вяжущее на основе гранитного сырья / И.В. Жерновский, М.С. Осадчая, А.В. Череватова, В.В. Строкова // Строительные материалы. – 2014. – № 1–2. – С. 38–41.

39. *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. 25–28.

40. *Айлер, Р.* Химия кремнезема. – М.: Мир, 1982. – Ч.1. – 416 с.

41. *Нелюбова, В.В.* Прессованные силикатные автоклавные материалы с использованием наноструктурированного модификатора: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Нелюбова Виктория Викторовна. – Белгород, 2010. – 174 с.

42. *Алтынник, Н.И.* Газобетон автоклавного твердения с использованием наноструктурированного модификатора: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Алтынник Наталья Игоревна. – Белгород, 2013. – 188 с.

43. *Подгорный, И.И.* Материалы автоклавного твердения с использованием наноструктурированного модификатора на основе магматических пород кислого состава: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Подгорный Илья Игоревич. – Белгород, 2015. – 197 с.

44. *Сумин, А.В.* Теплоизоляционный пеногазобетон с наноструктурированным модификатором: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Сумин Артем Валерьевич. – Белгород, 2016. – 184 с.

45. *Войтович, Е.В.* Композиционное гипсовое вяжущее с применением наноструктурированного кремнеземного компонента и материалы на его основе: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Войтович Елена Валерьевна. – Белгород, 2012. – 175 с.

46. *Сивальнева, М.Н.* Фибропенобетон на основе бесцементного наноструктурированного вяжущего: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Сивальнева Мариана Николаевна. – Белгород, 2016. – 220 с.

47. *Павленко, Н.В.* Пенобетон на основе наноструктурированного вяжущего: дис. ... канд. техн. наук: 05. 23. 05 / Павленко Наталья Викторовна. – Белгород, 2009. – 200 с.

48. *Мирошников, Е.В.* Наноструктурированное перлитовое вяжущее и пенобетон на его основе: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Мирошников Евгений Владимирович. – Белгород, 2010. – 155 с.

49. *Строкова, В.В.* Оценка эффективности применения наноструктурированного вяжущего при получении легковесных ячеистых композитов / В.В. Строкова, А.В. Череватова, Н.В. Павленко, Е.В. Мирошников, Н.А. Шаповалов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2011. – № 4. – С. 48–51.

50. *Павленко, Н.В.* Эффективность применения наноструктурированного вяжущего при получении ячеистых композитов / Н.В. Павленко, В.В. Строкова, А.В. Череватова, И.В. Жерновский, В.В. Нелюбова, М.Н. Капуста // Строительные материалы. – Москва, 2012. – № 6. – С. 10–12.

51. US Patent 4.349.386. Mineral polymers and methods of making them / Davidovits J. – 1982.

52. *Davidovits, J.* Geopolymers – Inorganic polymeric new materials / J. Davidovits // *Jornal of Thermal Analisys.* – 1991. – 37 (8). – P. 1633–1656.

53. FR Patent 5.352.427. Geopolymeric fluoro-flumino-silicate binder and process obtaining it / Davidovits J. – 1994.

54. US Patent 5.601.643. Fly Ash sementitious and method of making a product / Thomas Silvertrim. – 1997.

55. *Davidovits, J.* Chemistry of geopolymer systems, terminology / J. Davidovits, R. Davidovits and C. James, Eds // *Proceedings of Geopolymere 99 – Second International Conference, Saint-Quentin, France.* – 1999. – P. 9–39.

56. Заявка на пат. № 2013151337 Российская Федерация, МПК С04В 7/28, С04В 18/08 Бесцементное вяжущее и способ его получения / Кожухова Н.И., Жерновский И.В., Строкова В.В., Фомина Е.В., Кожухова М.И.; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова». – № 2013151337/03; заявл. 20.11.2013; опубл. 27.05.2015, Бюл. № 15.

57. *Кожухова, Н.И.* Геополимерное вяжущее на золах-уноса ТЭС и мелкозернистый бетон на его основе: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Кожухова Наталья Ивановна. – Белгород, 2013. – 206 с.

58. *Чижов, Р.В.* Влияние особенностей сырья на свойства геополимерных материалов / Р.В. Чижов, Н.И. Кожухова // *Материалы XVI Международной межвузовской научно-практической конференции молодых учёных, аспирантов и докторантов «Строительство – формирование среды жизнедеятельности», Москва, МГСУ, 24–26 апреля 2013.* – М.: МГСУ, 2013. – С. 566–567.

59. *Кожухова, Н.И.* Оценка биопозитивности геополимерных вяжущих на основе низкокальциевой золы-уноса / Н.И. Кожухова, И.В. Жерновский, В.В. Строкова // *Строительные материалы.* – 2012. – № 9. – С. 84–85.

60. *Кожухова, Н.И.* Геополимерные вяжущие: природа. Перспективы применения / Н.И. Кожухова // *Сборник докладов III Международного семинара-конкурса молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих ве-*

ществ, бетонов и сухих строительных смесей, Москва: Экспоцентр, 28 ноября 2012 г. – М., 2012. – С. 81–86.

61. *Говарикер, В.Р.* Полимеры: пер. с англ. / В.Р. Говарикер, Н.В. Висванатхан, Дж. Шридхар. – М.: Наука, 1990. – 396 с.

62. *Максанова, Л.А.* Полимерные соединения и их применение: уч. пособие / Л.А. Максанова, О.Ж. Аюрова. – Улан-Удэ: ВГТУ, 2004. – 178 с.

63. *Мюллер, Б.* Лакокрасочные материалы и покрытия / Б. Мюллер, У. Пот. – М.: ООО «Пэйнт-Медиа», 2007. – 237 с.

64. *Пивинский, Ю.Е.* Керамические и огнеупорные материалы. Избранные труды. Том 2 / Ю.Е. Пивинский. – СПб: Стройиздат, 2003. – 688 с.

65. Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества / под ред. Н.П. Юшкина, А.М. Асхабова, В.И. Ракина. – С-Пб: Наука, 2005. – 214 с.

66. *Лесовик, В.С.* Повышение эффективности производства строительных материалов с учетом генезиса горных пород / В.С. Лесовик. – М.: АСВ, 2006. – 526 с.

67. СТО № 02066339–015–2011. Наноструктурированное силикатное вяжущее. Технические условия; регистр. № 041/006045. – Введ. 20.06.2011. – Белгород, 2011. – 15 с.

68. *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., 2014. – Vol. 670. – P. 412–416.

69. Пат. 2447042 Российская Федерация, МПК С04В38/10, В82В1/00 Сырьевая смесь для изготовления пенобетона на наноструктурированном перлитовом вяжущем / Строкова В.В., Череватова А.В., Жерновский И.В., Мирошников Е.В., Павленко Н.В.; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова». – № 2010140241/03; заявл. 04.10.2010; опубл. 10.04.2012, Бюл. № 10. – 12 с.

70. Пат. № 2554981 Российская Федерация, МПК С04В12/04, С04В28/26, С04В111/23 Алумосиликатное кислотостойкое вяжущее и способ его получения / Череватова А.В., Жерновский И.В., Осадчая М.С., Жерновская И.В.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова». – № 2014132467/03, заявл. 06.08.2014; опубл. 10.07.2015, Бюл. № 19. – 11 с.

71. *Серова, Р.Ф.* Проблемы производства и применения ячеистого бетона / Р.Ф. Серова, А.Ш. Касумов, Е.Г. Величко // *Фундаментальные исследования*. – 2016. – № 7–2. – С. 267–271.

72. *Татроков, К.А.* Повышение эффективности использования минерального модификатора в пенобетоне путем оптимизации дисперсного состава многокомпонентного вяжущего / К.А. Татроков, Е.Г. Величко // *Международный научно-исследовательский журнал*. – 2016. – № 4–2 (46). – С. 197–199.

73. *Рахимова, Н.Р.* Шлакощелочные вяжущие и бетоны с силикатными и алумосиликатными минеральными добавками: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.05 / Рахимова Наиль Равилевна. – Казань, 2010. – 37 с.

74. Пат. 2459784 Российская Федерация, МПК С04В38/10 Сырьевая смесь для изготовления пенобетона / Щепочкина Ю.А.; заявитель и патентообладатель Щепочкина Ю.А. – № 2011117562/03; заявл. 29.04.2011; опубл. 27.08.2012, Бюл. № 24. – 4 с.

75. Пат. 2473520 Российская Федерация, МПК С04В38/10 Пенобетонная смесь для производства пенобетонов неавтоклавного твердения / Пушкина В.В.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт)» – № 2011121572/03; заявл. 27.05.2011; опубл. 27.01.2013, Бюл. № 3. – 7 с.

76. *Пушкина, В.В.* Пенобетон на гипсоглиноземистом расширяющемся цементе / В.В. Пушкина // *Строительные материалы*. – 2010. – № 1. – С. 50–51.

77. Пат. 2569115 Российская Федерация, МПК С04В38/10 Сырьевая смесь для получения эффективного пенобетона / Баранова А.А., Савенков А.И.; заяви-

тель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Ангарская государственная техническая академия» Министерства образования и науки РФ – № 2014131424/03; заявл. 29.07.2014; опубл. 20.11.2015, Бюл. № 32. – 6 с.

78. U.S. Patent 2593008. Foamed gypsum composition / Chappell Jr. Fred L. – 1952.

79. U.S. Patent CA 1162203. Foamed gypsum moulded articles and production thereof / Masumi Saito, Eiichi Hirai, Toru Nishino, Masao Endo. – 1980.

80. Комаровский, А.Н. Панельное и крупноблочное строительство промышленных и энергетических объектов / А.Н. Комаровский. – М.: Энергия, 1970. – 439 с.

81. Халиулин, М.И. Особо легкий пеногипс для теплоизоляции легких каркасных плит покрытий / М.И. Халиулин, И.Л. Кузнецов, В.А. Чупрунов // Известия КазГАСУ. – 2009. – № 2. – С. 279–282.

82. Шигапов, Р.И. Использование пеногипса в малоэтажном строительстве / Р.И. Шигапов, В.В. Бабков, М.И. Халиуллин // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2014. – № 2. – С. 211–217.

83. Петропавловская, В.Б. Пеногипсовые материалы на основе протеинового пенообразователя Ufarog / В.Б. Петропавловская, А.Ф. Бурьянов, Т.Б. Новиченкова, К.С. Петропавловский // Интернет-Вестник ВолгГАСУ. – 2014. – № 2 (33). – С. 7.

84. Петропавловский, К.С. Проектирование пеногипсовой композиции на основе дисперсной системы гидратационного твердения / К.С. Петропавловский, Т.Б. Новиченкова, А.Ф. Бурьянов // Инновации и моделирование в строительном материаловедении и образовании: сб. науч. трудов. Под общей редакцией В.В. Белова. – Тверь, 2015. – С. 69–73.

85. Кучуев, Е.В. Структура и свойства пенобетонов на основе минеральных вяжущих веществ и пенообразователей синтетической и биологической природы: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Кучуев Евгений Викторович. – Ростов-на-Дону, 2015. – 154 с.

86. *Бессонов, И.В.* Теплоизоляционный пеногипс в малоэтажном строительстве / И.В. Бессонов, Р.И. Шигапов, В.В. Бабков // Строительные материалы. – 2014. – № 7. – С. 9–13.
87. *Çolak, A.* Density and strength characteristics of foamed gypsum / A. Çolak // Cement & Concrete Composites. – 2000. – № 22. – P. 193–200.
88. *Li, L.L.* The Impact of Retarder on the Properties of Gypsum Foamed Materials / L.L. Li, G.Z. Li, J.R. Hu // Applied Mechanics and Materials. – 2014. – Vol. 540. – P. 221–224.
89. *Bazelova, Z.* The effect of surface active substance concentration on the properties of foamed and non-foamed gypsum / Z. Bazelova, L. Pach, J. Lokaj // Ceramics – Silikáty. – 2010. – № 54 (4). – P. 379–385.
90. *Килессо, С.И.* Пеномагнезит, его свойства и технология производства / Килессо С.И., Иванова А.В. – М.: Издательство министерства коммунального хозяйства РСФСР, 1947. – 30 с.
91. *Лукаш, Е.В.* Неавтоклавный пенобетон на основе магнезиального цемента / Е.В. Лукаш, М.И. Кузьменков // Строительные материалы. – 2012. – № 11. – С. 33–34.
92. *Мирюк, О.А.* Особенности получения бесцементного пенобетона / О.А. Мирюк // Международный научно-исследовательский журнал. – 2013. – № 1–1 (8). – С. 62–63.
93. *Мирюк, О.А.* Особенности приготовления пеномасс для бесцементного ячеистого бетона / О.А. Мирюк // Технологии бетонов. – 2012. – № 9–10 (74–75). – С. 67–69.
94. *Мирюк, О.А.* Влияние способа приготовления на структуру и свойства магнезиального пенобетона / О.А. Мирюк // Международный научно-исследовательский журнал. – 2014. – № 3–2 (22). – С. 40–42.
95. *Мирюк, О.А.* Поризация бесцементных композиций / Мирюк О.А. // Технологии бетонов. – 2013. – № 8 (85). – С. 36–37.

96. *Мирюк, О.А.* Влияние вещественного состава на свойства сульфомагнезиальных композиций / Мирюк О.А. // Известия вузов. Строительство. – 2011. – № 2. – С. 31–36.

97. *Мирюк, О.А.* Твердение и поризация магнезиальных композиций / О.А. Мирюк // Наука и Мир. – 2014. – Т. 1. – № 2 (6). – С. 170–174.

98. *Мирюк, О.А.* Ячеистые материалы на основе жидкого стекла [Электронный ресурс] / О.А. Мирюк // Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. – 2015. – № 4–5 (17). – Режим доступа:

URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/2162>

99. *Ружинский, С.* Все о пенобетоне / С. Ружинский, А. Портик, А. Савиных. – СПб.: СтройБетон, 2006. – 630 с.

100. *Бобкова, Н.М.* Пеностекло на основе отходов промышленного производства / Н.М. Бобкова, С.Е. Баранцева, Е.Е. Трусова // Стекло мира. – 2011. – № 1. – С. 60–61.

101. *Дамдинова, Д.Р.* Повышение эффективности пеностекол путем использования эффузионных пород и стеклобоя: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.05 / Дамдинова Дарима Ракшаевна. – Улан-Удэ, 2007. – 36 с.

102. *Минько, Н.И.* Пеноматериал на основе кристаллизующихся стекол / Н.И. Минько, Ю.Л. Белоусов, К.И. Ермоленко, В.А. Фирсов // Стекло и керамика. – 1986. – № 9. – С. 11–12.

103. *Нагибин, Г.Е.* Перспективы использования промышленных отходов в производстве пеностекла / Г.Е. Нагибин, В.И. Кирко, М.М. Колосова // Стекло мира. – 2011. – № 1. – С. 31.

104. *Месяц, М.В.* Синтез стекольной вяжущей суспензии и пористого материала на ее основе: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / Месяц Михаил Владимирович. – Белгород, 2016. – 20 с.

105. *Кожухова, Н.И.* Термостойкие ячеистые материалы на основе композиционных гипсокремнеземных вяжущих / Н.И. Кожухова, Е.В. Войтович, А.В. Череватова, И.В. Жерновский, Д.А. Алехин // Строительные материалы. – 2015. – № 6. – С. 65–69.

106. *Баранов, И.М.* Пенобетон неавтоклавный на золосиликатном вяжущем / И.М. Баранов // *Строительные материалы.* – 2009. – № 8. – С. 28–29.
107. *Данакин, Д.Н.* Ячеистый геополимерный бетон – новый материал для экологического строительства / Д.Н. Данакин, Н.И. Кожухова, И.В. Жерновский, А.А. Веприк // *Сб. трудов Всероссийского совещания заведующих кафедрами материаловедения и технологии материалов «Междисциплинарные подходы в материаловедении и технологии. Теория и практика».* 6–8 октября, Белгород. – 2015. – С. 102–110.
108. *Ul Haq, E.* Microwave synthesis of thermal insulating foams from coal derived bottom ash. / E. Ul Haq and A. Licciulli // *Fuel Processing Technology.* – 2015. – P. 263–267.
109. *Sanjayan, J.* Physical and mechanical properties of lightweight aerated geopolymer / Sanjayan J., A. Nazari, L. Chen and G. Nguyen // *Construction and Building Materials.* – 2015. – P. 236–244.
110. *Abdullah, M.* Fly Ash Porous Material using Geopolymerization Process for High Temperature Exposure / M. Abdullah, L. Jamaludin, K. Hussin, M. Bnhussain, C. Ghazali and M. Ahmad // *IJMS.* – 2012. – 13(12). – P. 4388–4395.
111. *Данакин, Д.Н.* Перспективы получения геополимерного ячеистого бетона с использованием отходов промышленности / Д.Н. Данакин, Н.И. Кожухова // *Материалы межрегиональной научно-технической конференции молодых ученых, специалистов и студентов ВУЗов «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий»*, Апатиты, 15–17 апреля 2015 г. – С. 26–31.
112. *Магдеев, У.Х.* Энергосберегающие технологии вяжущих и бетонов на основе эффузивных пород / Магдеев У.Х., Баженов Ю.М., Цыремпилов А.Д. – М.: Изд-во РААСН, 2002. – 348 с.
113. *Урханова, Л.А.* Вяжущие и бетоны на основе вулканических шлаков / Л.А. Урханова, М.Е. Заяханов // *Строительные материалы.* – 2006. – № 7. – С. 26–29.
114. Пат. 2306301 Российская Федерация, МПК С04В38/10, С04В28/08, С04В 111/20 Жаростойкий шлакощелочной пенобетон / Сватовская Л.Б., Маслен-

никова Л.Л., Абу-Хасан Махмуд, Шершнева М.В., Кияшко А.Г., Бухарина Д.Н.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Петербургский государственный университет путей сообщений». – № 2006104395/03; заявл. 13.02.2006; опубл. 20.09.2007, Бюл. № 26. – 7 с.

115. *Урханова, Л.А.* Повышение эффективности строительных материалов за счет механохимической активации бесклинкерных вяжущих композиций: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.05 / Урханова Лариса Алексеевна. – Улан-Удэ, 2008. – 42 с.

116. *Урханова, Л.А.* Эффективные ячеистые бетоны с использованием отходов теплоэнергетики / Л.А. Урханова, Е.Д. Балханова, В.В. Хахинов // Вестник Бурятского государственного университета. – 2012. – № 3. – С. 127–131.

117. *Дашицыренов, Д.Д.* Эффективный пенобетон на основе эффузивных пород / Д.Д. Дашицыренов, М.Е. Заяханов, Л.А. Урханова // Строительные материалы. – 2007. – № 4. – С. 50–51.

118. *Шаповалов, Н.А.* Комплексная модифицирующая органоминеральная добавка для алюмосиликатных огнеупорных систем на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий / Н.А. Шаповалов, А.В. Череватова, А.А. Слюсарь и др. // Химия и химическая технология. – 2003. – Т. 46. Вып. 5. – С. 137–140.

119. *Строкова, В.В.* Наносистемы в строительном материаловедении: учеб. пособие / В.В. Строкова, И.В. Жерновский, А.В. Череватова. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2011. – 205 с.

120. ГОСТ 9293–74 Азот газообразный и жидкий. Технические условия. – Введ. 01.01.1976. – М.: Изд-во стандартов, 1989. – 15 с.

121. ГОСТ 25485–89 Бетоны ячеистые. Технические условия. – Введ. 01.01.1990. – М.: Стандартинформ, 2007. – 15 с.

122. ГОСТ 10180–2012 Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам. – Введ. 01.07.2013. – М.: Стандартинформ, 2013. – 36 с.

123. ГОСТ 12730.1–78. Бетоны. Методы определения плотности – Введ. 01.01.80. – М.: Стандартинформ, 2007. – 5 с.

124. ГОСТ 30256–94 Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности цилиндрическим зондом. – Введ. 01.01.96. – М.: МНТКС, 1996. – 20 с.

125. ГОСТ 25898–2012. Материалы и изделия строительные. Методы определения паропроницаемости и сопротивления паропроницанию. – Введ. 01.01.2014. – М.: Стандартинформ, 2014. – 15 с.

126. ГОСТ 24816–2014. Материалы строительные. Метод определения равновесной сорбционной влажности. – Введ. 01.07.2015. – М.: Стандартинформ, 2015. – 8 с.

127. *Терентьев, Р.А.* Проявление син- и постколлизийных гранитов Лосевской шовной зоны (Воронежский кристаллический массив) / Р.А. Терентьев // Вестник ВГУ. Серия: Геология. – 2013. – № 2. – С. 70–85.

128. *Le Bas, M.J.* Chemical Classification of Volcanic Rocks Based on the Total Alkali – Silica Diagram / M.J. Le Bas, R.W. Le Maitre, A. Streckeisen, B. Zanettin // J. Petrology. – 1986. – Vol. 27. – № 3. – P. 745–750.

129. ГОСТ 23732–2011. Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия. – Введ. 2012–10–01. – М.: Стандартинформ, 2012. – 12 с.

130. ГОСТ 13078–81. Стекло натриево-жидкое. Технические условия. – Введ. 01.01.82. – М.: Стандартинформ, 2005. – 15 с.

131. ГОСТ 13493–86. Натрия триполифосфат. Технические условия. – Введ. 01.01.87. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 19 с.

132. ГОСТ 10779–78. Спирт поливиниловый. Технические условия. – Введ. 01.01.80. – М.: Изд-во стандартов, 1987. – 24 с.

133. Геология. Часть 6. Месторождения полезных ископаемых [Электронный ресурс]: учебник / В.А. Ермолов и др. – М.: Горная книга, 2009. – 571 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/6652>

134. *Заварицкий, А.Н.* Изверженные горные породы. – М.: Издательство АН СССР, 1961. – 480 с.

135. *Емельяненко, П.Ф.* Петрография магматических и метаморфических пород // П.Ф. Емельяненко, Е.Б. Яковлева. – М.: Изд-во МГУ, 1985. – 248 с.

136. *Ермолов, В.А.* Геология. Часть 5. Кристаллография, минералогия и геология камнесамоцветного сырья [Электронный ресурс]: учебное пособие/ В.А. Ермолов, В.А. Дунаев, В.В. Мосейкин. – М.: Горная книга, 2009. – 408 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/6649>

137. *Азаренков, Н.А.* Нанотехнологии и наноматериалы: уч. пособие / Н.А. Азаренков, А.А. Веревкин, Г.П. Ковтун, С.В. Литовченко. – Харьков, 2009. – 69 с.

138. *Малыгин, А.А.* Физика поверхности и нанотехнология: взаимосвязь и перспективы / А.А. Малыгин // Соросовский образовательный журнал. – 2004. – Т. 8. – № 1. – С. 32–37.

139. *Королев, Е.В.* Поверхностное натяжение в структурообразовании материалов. Значение, расчет и применение / Е.В. Королев, А.Н. Гришина, А.П. Пустовгар // Строительные материалы. – 2017. – № 1–2. – С. 104–108.

140. *Айзенштадт, А.М.* Основы термодинамики поверхности наносистем на основе горных пород для строительных композитов (теория и практика): монография / А.М. Айзенштадт, М.А. Фролова, А.С. Тутыгин. – Архангельск, С(А)ФУ, 2013. – 115 с.

141. *Вешнякова, Л.А.* Оценка энергетического состояния сырья для получения строительных материалов / Л.А. Вешнякова, М.А. Фролова, А.М. Айзенштадт, В.С. Лесовик, О.Н. Михайлова, Т.А. Махова // Строительные материалы. – 2012. – № 10. – С. 53–55.

142. *Тутыгин, А.С.* Проектирование состава строительных композитов с учётом термодинамической совместимости высокодисперсных систем горных пород / А.С. Тутыгин, А.М. Айзенштадт, В.С. Лесовик, М.А. Фролова, М.П. Боброва // Строительные материалы. – 2013. – № 3. – С. 74–75.

143. *Фролова, М.А.* Критерий оценки энергетических свойств поверхности / М.А. Фролова, А.С. Тутыгин, А.М. Айзенштадт, В.С. Лесовик, Т.А. Махова, Т.А. Поспелова // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2011. – Т. 2. – № 4. – С. 120–125.

144. *Строкова, В.В.* Оценка активности наноструктурированных вяжущих термодинамическим методом / В.В. Строкова, А.М. Айзенштадт, М.Н. Сивальне-

ва, В.А. Кобзев, В.В. Нелюбова // Строительные материалы. – 2015. – № 2. – С. 3–9.

145. *Данилов, В.Е.* Изменение поверхностной энергии – критерий оптимизации состава бесцементного композиционного вяжущего / В.Е. Данилов, А.М. Айзенштадт, М.А. Фролова, А.С. Тутыгин // *Материаловедение*, 2017 (в печати).

146. *Кутолин, С.А.* Элементарный курс физической химии / С.А. Кутолин, Г.М. Писиченко. – Новосибирск: Chem. Lab. NCD, 2001. – 104 с.

147. *Воюцкий, С.С.* Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. – М.: Химия, 1975. – 512 с.

148. *Айзенштадт, А.М.* Коллоидная химия (межфазные явления) / А.М. Айзенштадт, К.Г. Боголицын. – Архангельск: АГТУ, 2006. – 202 с.

149. *Войтович, Е.В.* Проектирование составов композиционного гипсового вяжущего с применением наноструктурированного кремнеземного компонента (термодинамический аспект) / Е.В. Войтович, А.М. Айзенштадт // *Промышленное и гражданское строительство*. – 2014. – № 5. – С. 16–20.

150. *Заревина, А.Ю.* Определение поверхностного натяжения материалов в высокодисперсном состоянии / А.Ю. Заревина, А.М. Айзенштадт // *Композиционные строительные материалы. Теория и практика: сб. Междунар. науч.-практ. конф.* – Пенза: Приволжский дом знаний. – 2013. – С. 25–32.

151. *Слепнева, Л.М.* Дисперсность и морфология гидрозоля диоксида титана / Л.М. Слепнева, Т.А. Кузнецова, О.Ф. Краецкая // *Наука и техника*. – 2012. – № 5. – С. 67–71.

152. *Кудряшов, С.Ю.* Коллоидная химия: лабораторный практикум / С.Ю. Кудряшов, Л.А. Онучак. – Самара: Изд-во «Универс-групп», 2006. – 48 с.

153. *Глинка, Н.Л.* Общая химия: уч. пособие для вузов / под редакцией А.И. Ермакова. – изд. 30-е, исправленное – М.: Интеграл-Пресс, 2003. – 728 с.

154. *Гоберис, С.* О некоторых особенностях пластифицирования низкоцементного жаростойкого бетона раствором силиката натрия / С. Гоберис, Р. Стонис // *Новые огнеупоры*. – 2004. – № 9. – С. 48–51.

155. *Пивинский, Ю.Е.* О влиянии разжижающих добавок на реотехнологические свойства ВКВС боксита / Ю.Е. Пивинский, Ю.Н. Ермак, А.В. Череватова, Н.А. Шаповалов // Новые огнеупоры. – 2003. – № 5. – С. 91–97.

156. *Вакуленко, И.А.* Влияние триполифосфата натрия на свойства низкоцементных бетонов / И.А. Вакуленко, В.В. Песчанская, Н.В. Шебанова, В.Г. Чистяков // Вестник национального технического университета «ХПИ». – Вып. 26. – 2007. – С. 58–61.

157. Пат. 1216167 Союз Советских Социалистических Республик, МПК С04В28/14 Способ приготовления пеномассы / Меркин А.П., Румянцев В.М., Вительс Л.Э., Кобидзе Т.Е., Михайлова З.В., Бева О.В.; заявитель Московский орден Трудового Красного Знамени инженерно-строительный институт им. В.В. Куйбышева. – № 3728677/29-33; заявл. 23.04.1984; опубл. 07.03.1986, Бюл. № 9. – 3 с.

158. Пат. 96107485 Российская Федерация, МПК С04В28/00, С04В28/00, С04В24:02, С04В24:12, С04В22:08, С04В40/00 Способ изготовления пеногипсовых изделий и композиций для его осуществления / Баранов И.М., Реутова Н.А.; заявитель Товарищество с ограниченной ответственностью фирма «Стелла», Товарищество с ограниченной ответственностью «ЭМИТ» – № 96107485/04; заявл. 09.04.1996; опубл. 20.11.1997. – 2 с.

159. *Жолболсынова, А.С.* Влияние цемента на структурирование водных растворов поливинилового спирта [Электронный ресурс] / А.С. Жолболсынова, Д.Е. Сергалиева. – Режим доступа:

[http://www.rusnauka.com/36\\_PWMN\\_2014/Chimia/1\\_180839.doc.htm](http://www.rusnauka.com/36_PWMN_2014/Chimia/1_180839.doc.htm)

160. *Малкин, А.Я.* Реология: концепции, методы, приложения / А.Я. Малкин, А.И. Исаев. – СПб.: Профессия, 2007. – 558 с.

161. *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. 62–65.

162. *Solovyov, L.A.* Full-profile refinement by derivative difference minimization / L.A. Solovyov // Journal of Applied Crystallography. – 2004. – № 37. – P. 743–749.

163. *Westphal, T.* Quantitative Rietveld-Analyse von amorphen Materialien: Dissertationsschrift zur Erlangung des Doktorgrades. Westphal Torsten. – Halle (Deutschland), 2007. – 145 p.

164. Химическая энциклопедия / под ред. Зефирова Н.С. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. – Т. 4. – 639 с.

165. ГОСТ 30108–94 Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов. Введ. 01.01.1995. – М.: МНТКС, 1995. – 11 с.

166. СанПиН 2.6.1.2523–09 Нормы радиационной безопасности НРБ-99/2009: Введ. 01.09.2009. – М., 2009. – 101 с.

167. МР 2.1.7.2297–07. Обоснование класса опасности отходов производства и потребления по фитотоксичности. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008. – 15 с.

168. *Кожухова, Н.И.* Оценка биопозитивности геополимерных вяжущих на основе низкокальциевой золы-уноса / Н.И. Кожухова, И.В. Жерновский, В.В. Строкова // Строительные материалы. –2012. – № 9. – С. 84–85.

169. *Строкова, В.В.* Оценка фитотоксичности композитов с биоцидными компонентами / В.В. Строкова, В.В. Нелюбова, М.Д. Рыкунова, Э.К. Калатоци // Биосферная совместимость: человек, регион, технологии. – 2016. – №4 (16). – С. 22–30.

170. Методика выполнения измерений. Биологические методы контроля. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и измерению плодовитости дафний / Федеральный реестр (ФР) ФР.1.39.2007.03222. – М.: АКВАРОС, 2007. – 41 с.

171. *Вилкова, Н.Г.* Влияние структурообразования на свойства пен, стабилизированных твердыми частицами / Н.Г. Вилкова, С.И. Еланёва, П.М. Кругляков [и др.] // Региональная архитектура и строительство. – 2010. – № 2. – С. 20–30.

172. *Вилкова, Н.Г.* Пены, стабилизированные твердыми частицами: вопросы устойчивости / Н.Г. Вилкова, С.И. Еланева, Н.В. Волкова [и др.] // Известия Пен-

зенского государственного педагогического университета им. В.Г. Белинского. – 2011. – № 25. – С. 684–689.

173. *Мартыненко, В.А.* Необходимые свойства пенообразователей для производства пенобетона / В.А. Мартыненко // Строительные материалы и изделия. – 2001. – № 3. – С. 32–34.

174. *Тихомиров, В.К.* Пены. Теория и практика их получения и разрушения / В.К. Тихомиров. – М.: Химия, 1983. – 264 с.

175. *Твердохлебов, Д.В.* Влияние компонентного состава на реологические и другие технологические свойства пеноцементных смесей: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Твердохлебов Денис Владимирович. – Белгород, 2006. – 21 с.

176. Рекомендации по применению методов математического планирования эксперимента в технологии бетона. – М.: НИИЖБ Госстроя СССР, 1982. – 103 с.

177. *Баженов, Ю.М.* Компьютерное моделирование строительных композитных материалов / Ю.М. Баженов, В.А. Воробьев, А.В. Илюхин и др. – М.: Изд-во Российской инженерной академии, 2006. – 256 с.

178. *Трусов, П.В.* Введение в математическое моделирование / П.В. Трусов. – М.: Логос, 2007. – 439 с.

179. *Кудяков, А.И.* Технологические приемы уменьшения усадки неавтоклавного пенобетона и повышения класса по прочности / А.И. Кудяков, А.Б. Стешенко, В.В. Конушева, О.О. Сыркин // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2016. – № 5 (58). – С. 129–139.

180. *Стешенко, А.Б.* Оптимизация технологических приемов приготовления пенобетонной смеси / А.Б. Стешенко, А.И. Кудяков // Актуальные проблемы современности. – 2016. – № 2 (12). – С. 197–203.

# **ПРИЛОЖЕНИЯ**

## Гранулометрический состав ВАВС на основе гранодиорита после 5 час. помола

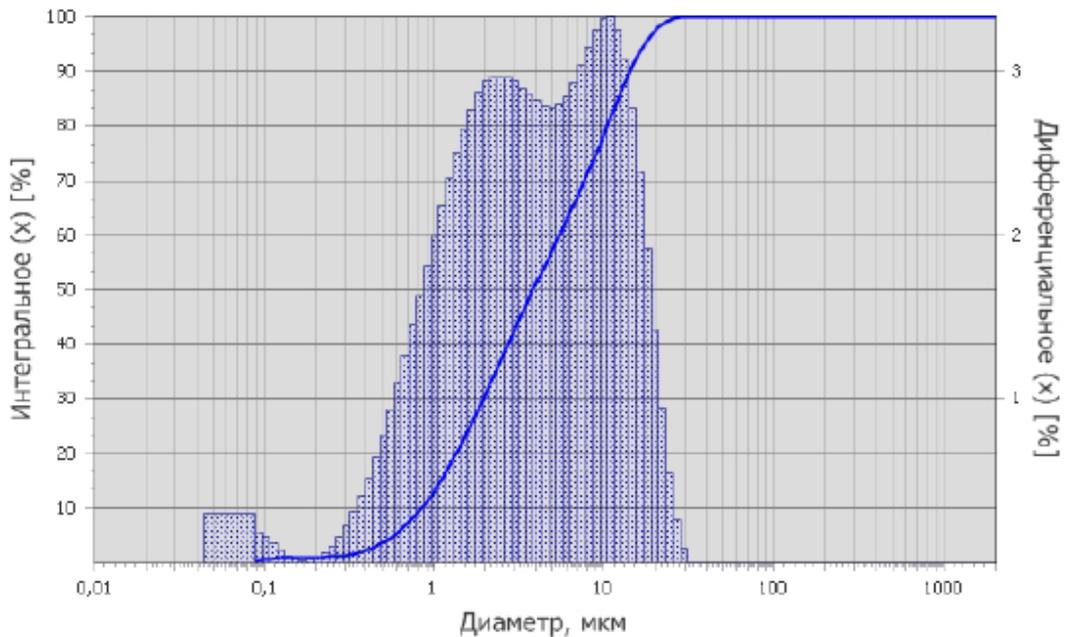
WWW.FRITSCH.DE

ANALYSETTE 22 NanoTec plus

FRITSCH

№ измерения 4448      Дата среда, 17 февраля 2016 02:40  
 Материал ВАВС 5 ч.      № обр. 1  
 Компания БГТУ им. В.Г. Шухова      Комментар. в дист воде

Теория Fraunhofer      TradeOff broad (1000,0)  
 Показ. преломл. ---      Коэф. поглощен. ---  
 Сканы зел. 100      Сканы ИК 100      Каналов 153      Затенение луча 12,0 %  
 Диапазон 0,01 [µm] - 2000,00 [µm]      Насос 80 %      Ультразвук 0 %



Модальный диам. 10,65 µm      Размах (d90-d10)/d50 3,50      D[4,3] 5,9 µm  
 Уд. поверхность 33267 см²/см³      Плотность 0      Уд. пов. по массе 0 см²/г

Диаметр [µm]	Интеграл. [%]	Дифф. [%]
0,01	0,3	0,3
0,01	0,3	0
0,01	0,3	0
0,01	0,3	0
0,02	0,3	0
0,02	0,3	0
0,02	0,3	0
0,02	0,3	0
0,03	0,3	0
0,03	0,3	0
0,03	0,3	0
0,04	0,3	0
0,04	0,3	0
0,05	0,3	0
0,06	0,3	0
0,06	0,3	0

Перцентиль [%]	Диаметр [µm]
10	0,84
50	3,83
90	14,23

## ANALYSETTE 22 NanoTec plus



0,07	0,3	0
0,08	0,3	0
0,09	0,33	0,03
<b>0,1</b>	<b>0,56</b>	<b>0,22</b>
0,12	0,72	0,17
0,13	0,84	0,11
0,15	0,89	0,06
0,17	0,91	0,02
0,19	0,93	0,02
0,21	0,96	0,03
0,24	1,02	0,07
0,27	1,16	0,13
0,31	1,38	0,22
0,35	1,71	0,34
0,39	2,18	0,46
0,44	2,83	0,65
<b>0,5</b>	<b>3,66</b>	<b>0,84</b>
0,56	4,7	1,04
0,63	5,99	1,29
0,72	7,55	1,56
0,81	9,37	1,82
0,92	11,46	2,09
<b>1,03</b>	<b>13,75</b>	<b>2,3</b>
1,17	16,52	2,77
1,32	19,39	2,87
1,49	22,5	3,11
1,68	25,78	3,28
1,9	29,31	3,54
2,15	32,96	3,65
2,43	36,59	3,63
2,75	40,28	3,69
3,1	43,85	3,57
3,5	47,42	3,57
3,96	50,95	3,53
4,47	54,37	3,42
5,05	57,79	3,42
5,71	61,26	3,47
6,45	64,76	3,49
7,29	68,4	3,64
8,23	72,18	3,78
9,3	76,15	3,98
<b>10,51</b>	<b>80,24</b>	<b>4,09</b>
11,87	84,28	4,04
13,42	88,2	3,92
15,16	91,75	3,55
17,12	94,79	3,03
19,35	97,03	2,25
21,86	98,57	1,53
24,7	99,47	0,9
27,9	99,89	0,42
31,53	100	0,11
35,62	100	0
40,24	100	0
45,47	100	0
51,37	100	0
58,04	100	0
65,58	100	0

**ANALYSETTE 22 NanoTec plus**


74,09	100	0
83,71	100	0
94,57	100	0
<b>106,9</b>	<b>100</b>	<b>0</b>
120,7	100	0
136,4	100	0
154,1	100	0
174,1	100	0
195,7	100	0
222,3	100	0
251,1	100	0
283,7	100	0
320,5	100	0
362,1	100	0
409,2	100	0
462,3	100	0
522,3	100	0
590,1	100	0
666,7	100	0
753,3	100	0
851,1	100	0
961,5	100	0
1 086,4	100	0
1 227,4	100	0
1 386,8	100	0
1 566,8	100	0
2 000	100	0

## Гранулометрический состав ВАВС на основе гранодиорита после 8 час. помола

WWW.FRITSCH.DE

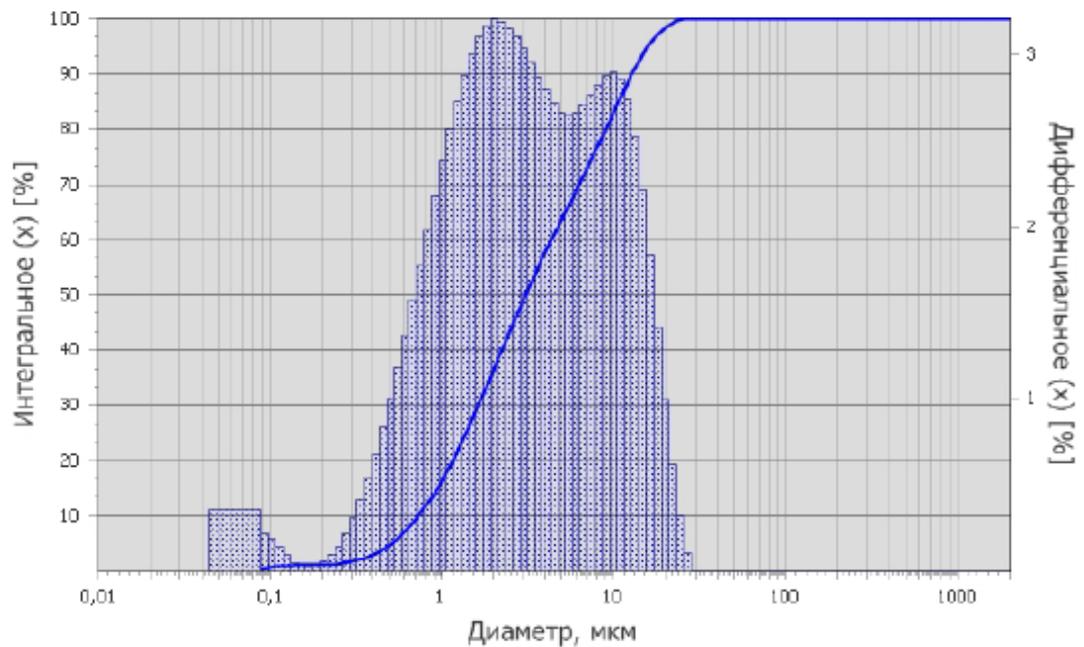
**FRITSCH**

**ANALYSETTE 22 NanoTec plus**

№ измерения 4455      Дата среда, 17 февраля 2016 03:17  
 Материал ВАВС 8 ч      № обр. 2  
 Компания БГТУ им. В.Г. Шухова      Комент. в дист воде

Теория Fraunhofer      TradeOff broad (1000,0)  
 Показ. преломл. ---      Коэф. поглощен. ---

Сканов зел. 100      Сканов ИК 100      Каналов 153      Затенение луча 14,0 %  
 Диапазон 0,01 [µm] - 2000,00 [µm]      Насос 80 %      Ультразвук 0 %



Модальный диам. 2,03 µm      Размах (d90-d10)/d50 3,92      D[4,3] 5,1 µm  
 Уд. поверхность 38652 см²/см³      Плотность 0      Уд. пов. по массе 0 см²/г

Диаметр [µm]	Интеграл. [%]	Дифф. [%]
0,01	0,36	0,36
0,01	0,36	0
0,01	0,36	0
0,01	0,36	0
0,02	0,36	0
0,02	0,36	0
0,02	0,36	0
0,02	0,36	0
0,03	0,36	0
0,03	0,36	0
0,03	0,36	0
0,04	0,36	0
0,04	0,36	0
0,05	0,36	0
0,06	0,36	0
0,06	0,36	0

Перцентиль [%]	Диаметр [µm]
10	0,73
50	3,07
90	12,73

**ANALYSETTE 22 NanoTec plus**

0,07	0,36	0
0,08	0,36	0
0,09	0,4	0,04
<b>0,1</b>	<b>0,66</b>	<b>0,26</b>
0,12	0,86	0,2
0,13	0,99	0,13
0,15	1,05	0,07
0,17	1,08	0,03
0,19	1,11	0,03
0,21	1,16	0,05
0,24	1,27	0,11
0,27	1,46	0,19
0,31	1,77	0,31
0,35	2,23	0,46
0,39	2,84	0,62
0,44	3,69	0,85
<b>0,5</b>	<b>4,77</b>	<b>1,08</b>
0,56	6,1	1,33
0,63	7,71	1,62
0,72	9,64	1,93
0,81	11,86	2,22
0,92	14,38	2,52
<b>1,03</b>	<b>17,12</b>	<b>2,74</b>
1,17	20,38	3,26
1,32	23,71	3,32
1,49	27,26	3,55
1,68	30,94	3,69
1,9	34,87	3,92
2,15	38,85	3,98
2,43	42,74	3,89
2,75	46,64	3,89
3,1	50,34	3,7
3,5	53,98	3,64
3,96	57,51	3,53
4,47	60,87	3,36
5,05	64,18	3,31
5,71	67,47	3,3
6,45	70,73	3,26
7,29	74,08	3,34
8,23	77,49	3,41
9,3	81,02	3,54
<b>10,51</b>	<b>84,59</b>	<b>3,57</b>
11,87	88,04	3,45
13,42	91,3	3,27
15,16	94,18	2,87
17,12	96,53	2,36
19,35	98,18	1,65
21,86	99,23	1,05
24,7	99,79	0,56
27,9	99,99	0,2
31,53	100	0,01
35,62	100	0
40,24	100	0
45,47	100	0
51,37	100	0
58,04	100	0
65,58	100	0

**ANALYSETTE 22 NanoTec plus**


74,09	100	0
83,71	100	0
94,57	100	0
<b>106,9</b>	<b>100</b>	<b>0</b>
120,7	100	0
136,4	100	0
154,1	100	0
174,1	100	0
195,7	100	0
222,3	100	0
251,1	100	0
283,7	100	0
320,5	100	0
362,1	100	0
409,2	100	0
462,3	100	0
522,3	100	0
590,1	100	0
666,7	100	0
753,3	100	0
851,1	100	0
961,5	100	0
1 086,4	100	0
1 227,4	100	0
1 386,8	100	0
1 566,8	100	0
2 000	100	0

## Гранулометрический состав ВАВС на основе гранодиорита после 11 час. помола

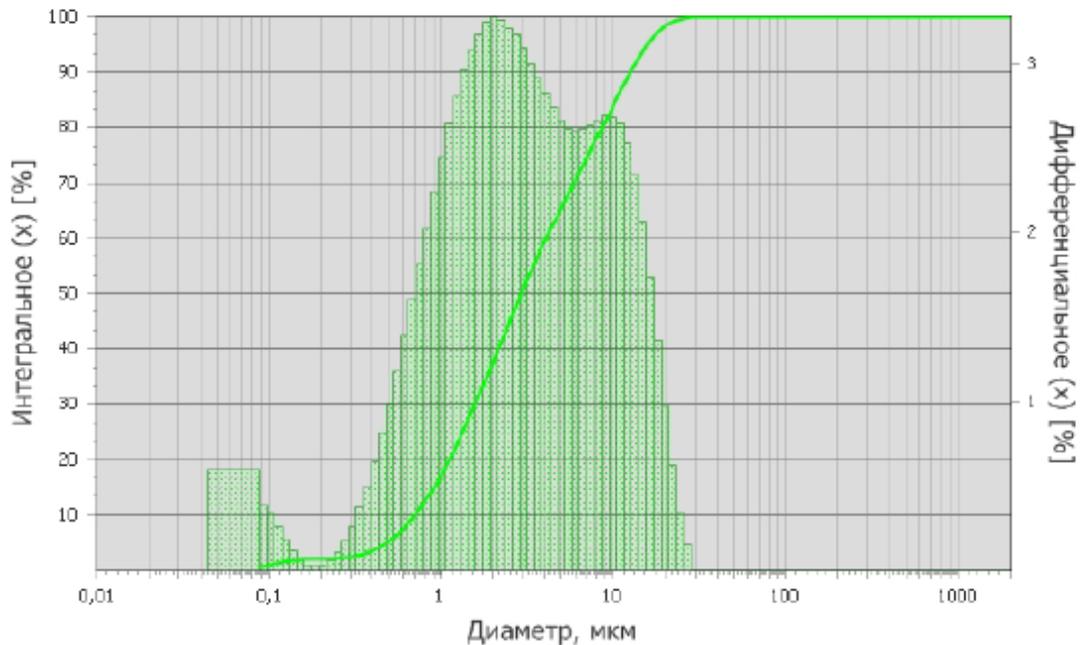
 WWW.FRITSCH.DE

ANALYSETTE 22 NanoTec plus



№ измерения 4463      Дата среда, 17 февраля 2016 03:38  
 Материал ВАВС 11 ч      № обр. 3  
 Компания БГТУ им. В.Г. Шухова      Комментар. в дист воде

Теория Fraunhofer      TradeOff broad (1000,0)  
 Показ. преломл. ---      Коэф. поглощен. ---  
 Сканы зел. 100      Сканы ИК 100      Каналов 153      Затенение луча 13,0 %  
 Диапазон 0,01 [µm] - 2000,00 [µm]      Насос 80 %      Ультразвук 0 %



Модальный диам. 2,03 µm      Размах (d90-d10)/d50 4,05      D[4,3] 4,9 µm  
 Уд. поверхность 43475 см<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>      Плотность 0      Уд. пов. по массе 0 см<sup>2</sup>/г

Диаметр [µm]	Интеграл. [%]	Дифф. [%]
0,01	0,59	0,59
0,01	0,59	0
0,01	0,59	0
0,01	0,59	0
0,02	0,59	0
0,02	0,59	0
0,02	0,59	0
0,02	0,59	0
0,03	0,59	0
0,03	0,59	0
0,03	0,59	0
0,04	0,59	0
0,04	0,59	0
0,05	0,59	0
0,06	0,59	0
0,06	0,59	0

Перцентиль [%]	Диаметр [µm]
10	0,71
50	2,91
90	12,51

## ANALYSETTE 22 NanoTec plus

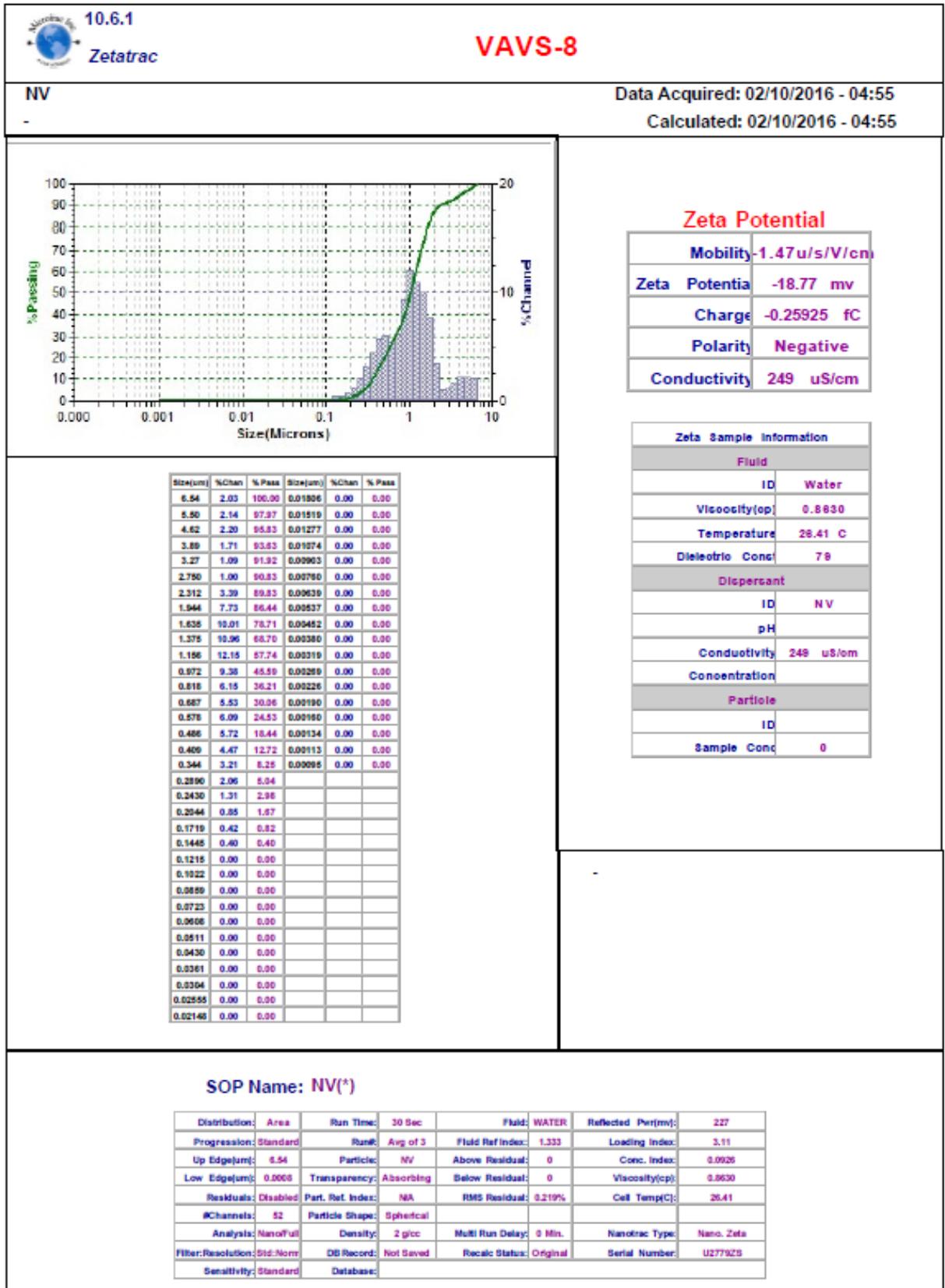


0,07	0,59	0
0,08	0,59	0
0,09	0,66	0,07
<b>0,1</b>	<b>1,12</b>	<b>0,46</b>
0,12	1,48	0,36
0,13	1,74	0,26
0,15	1,88	0,14
0,17	1,95	0,07
0,19	1,98	0,03
0,21	2,02	0,04
0,24	2,09	0,07
0,27	2,23	0,15
0,31	2,49	0,25
0,35	2,89	0,4
0,39	3,45	0,57
0,44	4,26	0,81
<b>0,5</b>	<b>5,32</b>	<b>1,05</b>
0,56	6,64	1,32
0,63	8,26	1,63
0,72	10,22	1,96
0,81	12,5	2,27
0,92	15,09	2,59
<b>1,03</b>	<b>17,9</b>	<b>2,82</b>
1,17	21,26	3,36
1,32	24,68	3,42
1,49	28,32	3,65
1,68	32,11	3,78
1,9	36,12	4,01
2,15	40,2	4,07
2,43	44,18	3,98
2,75	48,15	3,97
3,1	51,92	3,77
3,5	55,63	3,71
3,96	59,21	3,58
4,47	62,61	3,4
5,05	65,92	3,32
5,71	69,19	3,27
6,45	72,37	3,18
7,29	75,59	3,22
8,23	78,83	3,24
9,3	82,15	3,32
<b>10,51</b>	<b>85,46</b>	<b>3,31</b>
11,87	88,65	3,18
13,42	91,66	3,02
15,16	94,33	2,67
17,12	96,54	2,21
19,35	98,12	1,58
21,86	99,16	1,04
24,7	99,74	0,58
27,9	99,99	0,25
31,53	100	0,01
35,62	100	0
40,24	100	0
45,47	100	0
51,37	100	0
58,04	100	0
65,58	100	0

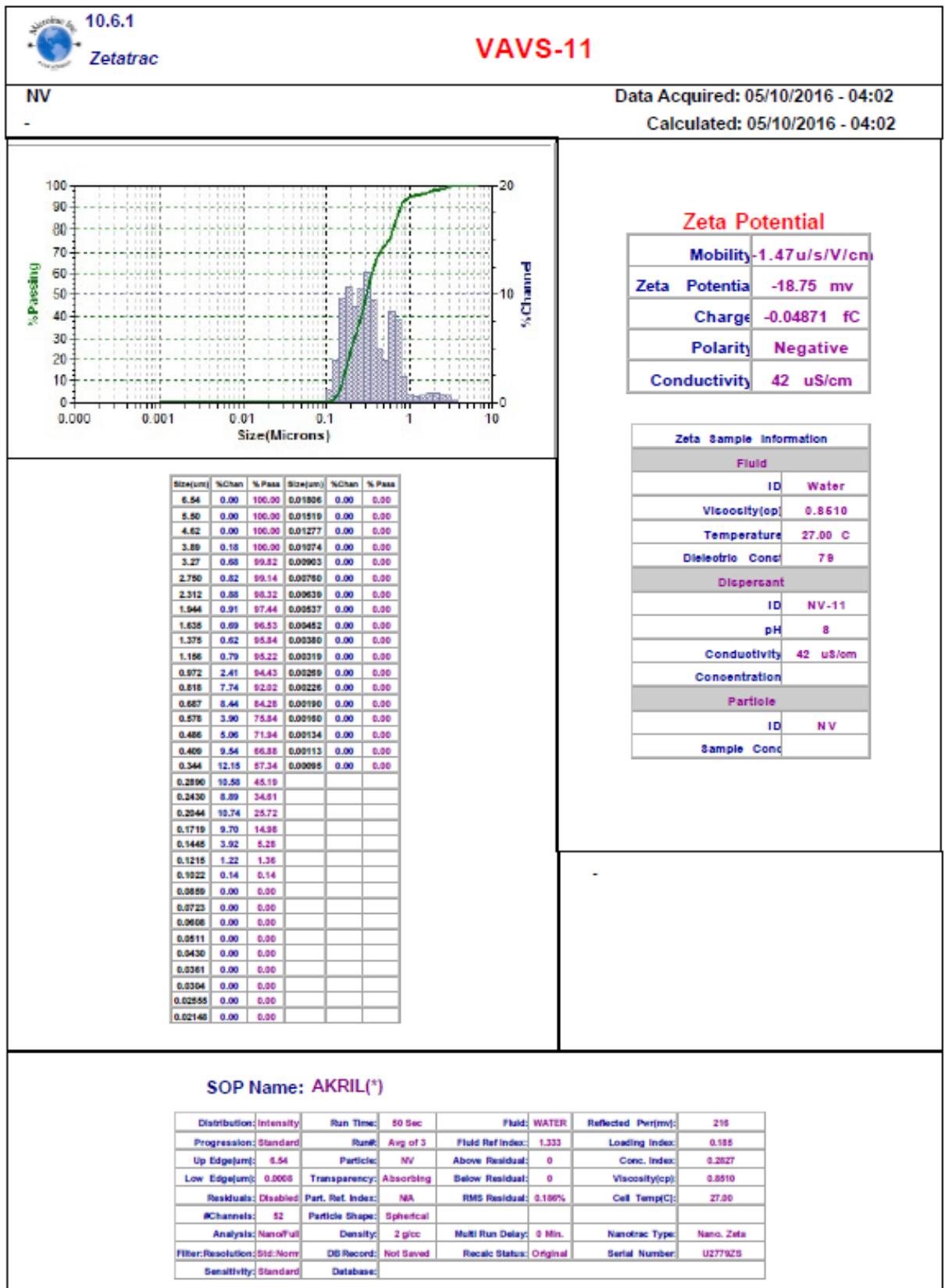
**ANALYSETTE 22 NanoTec plus**


74,09	100	0
83,71	100	0
94,57	100	0
<b>106,9</b>	<b>100</b>	<b>0</b>
120,7	100	0
136,4	100	0
154,1	100	0
174,1	100	0
195,7	100	0
222,3	100	0
251,1	100	0
283,7	100	0
320,5	100	0
362,1	100	0
409,2	100	0
462,3	100	0
522,3	100	0
590,1	100	0
666,7	100	0
753,3	100	0
851,1	100	0
961,5	100	0
1 086,4	100	0
1 227,4	100	0
1 386,8	100	0
1 566,8	100	0
2 000	100	0

ξ-потенциал ВАВС на основе гранодиорита после 8 часов помола



ξ-потенциал ВАВС на основе гранодиорита после 11 часов помола



**SOP Name: AKRIL(\*)**

Distribution:	Intensity	Run Time:	50 Sec	Fluid:	WATER	Reflected Per(mv):	216
Progression:	Standard	Run#:	Avg of 3	Fluid Ref Index:	1.333	Loading Index:	0.185
Up Edge(um):	6.54	Particle:	NV	Above Residual:	0	Conc. Index:	0.2627
Low Edge(um):	0.0008	Transparency:	Absorbing	Below Residual:	0	Viscosity(cp):	0.8510
Residuals:	Disabled	Part. Ref. Index:	NA	RMS Residual:	0.186%	Cell Temp(C):	27.00
#Channels:	52	Particle Shape:	Spherical				
Analysis:	NanoFull	Density:	2 g/cc	Multi Run Delay:	0 Min.	Nanotrac Type:	Nano. Zeta
Filter:Resolution:	Std:Norm	DB Record:	Not Saved	Recalc Status:	Original	Serial Number:	U277925
Sensitivity:	Standard	Database:					

**ЦЕНТР «РАДИАЦИОННОГО МОНИТОРИНГА»**  
**ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ**  
**ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «БЕЛГОРОДСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО**  
**УНИВЕРСИТЕТА ИМ. В.Г. ШУХОВА»**

**АТТЕСТАТ АККРЕДИТАЦИИ ФЕДЕРАЛЬНОГО АГЕНТСТВА**  
**ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ**

**№ САРК RU.0001.443195 ОТ 22 АВГУСТА 2012 ГОДА**

Действителен до 28 февраля 2017 г.

Зарегистрирован в государственном реестре № 001376

(Юридический адрес: 308012, г. Белгород, ул. Костокова, дом 46,  
 учебный корпус №2 (лабораторный корпус), каб. 331;  
 gammacontrol.ru, e-mail: yrndo@mail.ru; тел./факс: (4722) 55-16-62 / (4722)54-96-04)

**ПРОТОКОЛ ИЗМЕРЕНИЙ**

ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ УДЕЛЬНОЙ ЭФФЕКТИВНОЙ АКТИВНОСТИ  
 ЕСТЕСТВЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ (ЕРН)

№ 5.16 от «16» сентября 2016 г.

**Проба:** ВАВС

**Описание пробы:** фракция 0 – 5 мм

**Поставщик:** Заведующий лаборатории кафедры МиТМ Кобзев В.А.

**Заказчик:** Заведующий лаборатории кафедры МиТМ Кобзев В.А.

**Дата и время доставки пробы:** 12<sup>45</sup> 16 сентября 2016 г.

**Масса счётного образца:** 1150г.

**Дата измерения:** 16 сентября 2016 г.

**Нормативно-техническая документация:**

*Методика измерения активности радионуклидов с использованием сцинтилляционного гамма-спектрометра с программным обеспечением «Прогресс».*

*Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009) Санитарные правила и нормы СанПиН 2.6.1.2523-09.*

*ГОСТ 30108-94. Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов.*

**Средство измерения:** Комплекс спектрометрический «ПРОГРЕСС» завод. № 0693-Г  
 Поверен ООО НПП «Доза» Свидетельство № ПГ 15.77 до 29 октября 2016 г.

**Геометрия измерения:** Сосуд «Маринелли» 1л.

**Средние результаты измерений приведены в таблице:**

Наименование показателя, ед. измерения	Результат измерений
Удельная Активность <sup>137</sup> Cs, Бк/кг	< 3
Удельная Активность <sup>226</sup> Ra, Бк/кг	9,7276 ± 4,0304
Удельная Активность <sup>232</sup> Th, Бк/кг	16,2511 ± 5,1514
Удельная Активность <sup>40</sup> K, Бк/кг	332,7 ± 79,9
Эффективная удельная активность A <sub>эфф</sub> , Бк/кг	60,7971 ± 8,1133

**Примечание:** Данные об активностях приводятся с указанием погрешностей измерений.

**Закключение о классе материала:** Согласно ГОСТ 30108-94, Норм радиационной безопасности (НРБ-99/2009) материал относится к I классу (A<sub>эфф</sub> = A<sub>Ra</sub> + 1,31A<sub>Th</sub> + 0,085A<sub>K</sub> ≤ 370 Бк/кг) и может применяться во всех видах строительства.

Измерения проводил инженер ЦРМ



А.А. Карнаухов

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. В.Г. ШУХОВА**

**УТВЕРЖДАЮ**

Проректор по научной работе,  
д-р техн. наук, профессор

Е.И. Евтушенко

«25» 09 2016 г.

**РЕКОМЕНДАЦИИ**

**по использованию высококонцентрированной алюмосиликатной  
вяжущей суспензии при производстве неавтоклавного пенобетона**

**РАЗРАБОТАНО**

Научный руководитель:

д-р техн. наук, профессор

В.В. Строкова

«25» 09 2016 г.

Исполнители:

Канд. техн. наук

М.Н. Сивальнева

«25» 09 2016 г.

аспирант

В.А. Кобзев

«25» 09 2016 г.

Белгород 2016 г.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
 ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
 БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
 УНИВЕРСИТЕТ им. В.Г. ШУХОВА  
 (БГТУ им. В.Г. Шухова)

## СТАНДАРТ ОРГАНИЗАЦИИ

### СОГЛАСОВАНО:

Проректор по научной работе  
 д-р техн. наук, профессор  
 \_\_\_\_\_ Е.И. Евтушенко  
 «3» 10 2016 г.

### УТВЕРЖДАЮ:

Ректор БГТУ им. В.Г. Шухова,  
 д-р экон. наук, профессор  
 \_\_\_\_\_ С.Н. Глаголев  
 «3» 10 2016 г.



**ПЕНОБЕТОН  
 НА ОСНОВЕ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ  
 АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ ВЯЖУЩЕЙ СУСПЕНЗИИ**  
 Технические условия  
 СТО 02066339-032-2016

### РАЗРАБОТАНО

Научный руководитель:  
 д-р техн. наук, профессор  
 \_\_\_\_\_ В.В. Строкова  
 «2» 10 2016 г.

### Исполнители:

Канд. техн. наук  
 \_\_\_\_\_ М.Н. Сивальнева  
 «2» 10 2016 г.  
 аспирант  
 \_\_\_\_\_ В.А. Кобзев  
 «2» 10 2016 г.

Белгород 20 16 г.

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. В.Г. ШУХОВА**

**УТВЕРЖДАЮ**  
Проректор по научной работе,  
д-р техн. наук, профессор  
Е.И. Евтушенко  
«12» \_\_\_\_\_ 2016 г.



**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ**  
на производство пенобетонных блоков  
на основе высококонцентрированной  
алюмосиликатной вяжущей суспензии

**СОГЛАСОВАНО**

Директор ООО «Экостройматериалы»

А.В. Свиначев«12» \_\_\_\_\_ 2016 г.**РАЗРАБОТАНО**

Научный руководитель:

д-р техн. наук, профессор

В.В. Строкова«12» \_\_\_\_\_ 2016 г.

Исполнители:

Канд. техн. наук

М.Н. Сивальнева«11» \_\_\_\_\_ 2016 г.

аспирант

В.А. Кобзев«11» \_\_\_\_\_ 2016 г.Белгород 2016 г.

**Общество с ограниченной ответственностью  
ООО «Экостройматериалы»**

308501, Белгородская обл., Белгородский район, п. Дубовое, ул. Заводская 4Д  
ИНН 3102207289 КПП 310201001 ОГРН 1113130000906 ОКПО 62218754  
р/с 40702810007000009435 ОТДЕЛЕНИЕ №8592 СБЕРБАНКА РОССИИ Г.БЕЛГОРОД  
к/с 30101810100000000633 БИК 041403633 т. 20-77-43 (факс), e-mail: penostroy@mail.ru



**УТВЕРЖДАЮ:**

Директор ООО «Экостройматериалы»

А.В. Свиначев

«25» 01 2017 г.

**АКТ**

**выпуска опытной партии изделий  
пенобетона неавтоклавного твердения  
на основе высококонцентрированной  
алюмосиликатной вяжущей суспензии**

г. Белгород

«24» 01 2017 г.

Комиссия в составе: **представители от ООО «Экостройматериалы»**

директор А.В. Свиначев

**представители от БГТУ им. В.Г. Шухова**

д-р техн. наук, профессор В.В. Строкова

канд. техн. наук М.Н. Сивальнева

аспирант В.А. Кобзев

участвовала в выпуске опытной партии блоков из пенобетона неавтоклавного твердения на основе высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии из гранодиорита на действующей линии по производству изделий.

Выпущенная партия использована для возведения промышленного здания на территории п. Ближняя Игуменка.

**Представители от ООО «Экостройматериалы»**

Директор

А.В. Свиначев

**Представители от БГТУ им. В.Г. Шухова**

Д-р техн. наук, профессор

В.В. Строкова

Канд. техн. наук

М.Н. Сивальнева

Аспирант кафедры МиТМ

В.А. Кобзев

**УТВЕРЖДАЮ**  
 Проректор по учебной работе,  
 канд. техн. наук, доцент  
 \_\_\_\_\_ В.М. Поляков  
 «06» \_\_\_\_\_ 2017 г.

**СПРАВКА**  
**о внедрении результатов научно-исследовательской работы**  
**в учебный процесс**

Теоретические положения, результаты экспериментальных исследований и промышленной апробации, полученные при выполнении диссертационной работы В.А. Кобзева «Высококонцентрированная алюмосиликатная вяжущая суспензия из гранодиорита и пенобетон на ее основе», используются в учебном процессе при подготовке бакалавров по направлению 08.03.01 – «Строительство» профиля подготовки «Производство строительных материалов, изделий и конструкций», магистров по направлениям 08.04.01 – «Строительство» профиля подготовки «Эффективные композиты для зеленого строительства», 18.04.01 – «Химическая технология» профилей подготовки «Химическая технология вяжущих и композиционных материалов», что отражено в учебных программах дисциплин «Вяжущие вещества», «Химическая технология вяжущих материалов», «Анализ технологического процесса вяжущих материалов» и «Экологическая оценка строительных композитов».

Зав. кафедрой строительного  
 материаловедения, изделий  
 и конструкций,  
 д-р техн. наук, профессор



В.С. Лесовик

Зав. кафедрой технологии цемента  
 и композиционных материалов,  
 д-р техн. наук, профессор



И.Н. Борисов